Billmann, Jürgen
Diss. Düsseldorf
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0049

# UNTERSUCHUNGEN ZUM "CHEMISCHEN" ANTEIL DER OBERFLÄCHENVERSTÄRKTEN RAMANSTREUUNG AN SILBERELEKTRODEN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jürgen Billmann

aus Solingen

Düsseldorf

1984

INHALTSVERZEICHNIS


| | | |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Das Charge-Transfer (CT) Modell | 5 |
| 2.2 | Vorteil der Untersuchung von Elektroden-oberflächen | 16 |
| 2.3 | Ziel dieser Arbeit | 21 |
| 2.4 | Zusammenfassung des bisherigen Standes der Literatur | 23 |
| 2.4.1 | Das System Ag/Pyridin | 23 |
| 2.4.2 | Das System Ag/CN | 30 |
| 3 | Versuchsaufbau | 39 |
| 3.1 | Optischer Teil | 39 |
| 3.2 | Elektrochemischer Teil und Probenpräparation | 46 |
| 4 | Experimente | 49 |
| 4.1 | Das System Ag/CO | 49 |
| 4.2 | Das Einkristallexperiment | 52 |
| 4.3 | Das System Ag/Pyridin | 60 |
| 4.4 | Das System Ag/CN | 74 |
| 4.4.1 | Die Spannungsabhängigkeit | 74 |
| 4.4.2 | Der Frequenzsprung der Cyanid-Streckschwingung | 80 |
| 5 | Diskussion der Ergebnisse | 88 |
| 5.1 | Das Einkristallexperiment | 88 |
| 5.2 | Die Spannungsabhängigkeiten an Pyridin und CN | 89 |
| 5.3 | Der Frequenzsprung | 101 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 103 |
| 7 | Literatur | 105 |
| | Anhänge | |

# 1. Einleitung

Warum Ramanspektroskopie an Oberflächen?
Zunächst soll an die Bedeutung der Schwingungsspektroskopie (besonders Infrarot- und Ramanspektroskopie) für die qualitative und auch quantitative Analyse erinnert werden.
Viele chemische Reaktionen, darunter auch Reaktionen der Korrosion und der heterogenen Katalyse, finden an Oberflächen von Festkörpern, besonders von Metallen statt. Bei vielen dieser Vorgänge ist noch ungeklärt, welche Zwischenschritte auftreten. Eine große Hilfe bei der Untersuchung solcher Probleme wäre es, Zwischenprodukte anhand einer schwingungsspektroskopischen Methode identifizieren zu können.
Die möglichen Methoden haben aber alle gravierende Nachteile: Der Infrarotspektroskopie sind Frequenzen unterhalb von ca. 400 $cm^{-1}$ schwer zugänglich, und es ergeben sich Probleme mit der Adsorption von Fenstern und (außer bei Vakuumgrenzflächen) mit der Absorption von Gasen oder Lösungsmitteln. Die Verlustspektroskopien mit Elektronen oder Neutronen sind nur für Untersuchungen von Oberflächen im Vakuum geeignet, und die Ramanspektroskopie hat einen so kleinen Wirkungsquerschnitt, daß Untersuchungen von Monolagen von Adsorbaten aussichtslos erscheinen. Ramanspektroskopie hätte aber die Vorteile hoher Auflösung, eines großen freien spektralen Bereichs und der Verfügbarkeit von einfach handhabbaren Quellen und Detektoren.
Deshalb hat die Entdeckung von Ramansignalen von adsorbiertem Pyridin auf aufgerauhten Silberelektroden großes Interesse hervorgerufen /1/.

Der Effekt der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (surface enhanced Raman scattering = SERS) besteht darin, daß man an bestimmten Metalloberflächen Ramanspektren von Adsorbaten extrem hoher Intensität beobachtet. Die Metalloberflächen (meist Silber oder Kupfer) zeichnen sich durch die Art ihrer Präparation aus. Man nimmt an, daß diese Präparation zur Ausbildung einer speziellen Form von Rauhigkeit führt. Die Präparation selbst kann bei den verschiedenen Systemen, die unten aufgeführt sind, recht unterschiedlich sein. Eine Oberfläche, die den Effekt zeigt, wird als SERS-aktiv bezeichnet. Als Verstärkungsfaktor wird das Verhältnis der gemessenen Intensität zu derjenigen Intensität bezeichnet, die man beim Spektroskopieren von der gleichen Anzahl freier Moleküle erhalten hätte wie die, die an der Oberfläche adsorbiert sind. Dieser Verstärkungsfaktor kann bei $10^6$ liegen, seine Bestimmung ist aber mit einer großen Unsicherheit behaftet, da Annahmen über die Oberflächenrauhigkeit und die Dichte der spektroskopierten Moleküle auf der Oberfläche nötig sind.

Außer an Elektroden in wässrigen Elektrolyten sind oberflächenverstärkte Ramanspektren auch an folgenden Systemen gefunden worden:

- Elektroden in nicht-wässrigen Elektrolyten (Hutchinson et al. /2/),
- Hochdruckzellen (Podini, Schnur /3/),
- Kolloide (z.B. Creighton /4/), matrixisolierte Proben (Manzel et al. /5/),
- UHV-Oberflächen (z.B. Pockrand, Otto /6/),
- Oberflächen in Gasen (von Raben et al. /7/),
- Mehrschichtsysteme zur Tunnelspektroskopie (Kirtley et al. /8/).

In den vergangenen Jahren hat besonders die Entwicklung von optischen Vielkanaldetektoren (optical multichannel analyzer = OMA) und von Bildverstärkern die Möglichkeit eröffnet, die bis zum Erreichen der benötigten Qualität des Spektrums nötige Meßzeit erheblich zu verkürzen. Diese Technik erlaubt mittlerweile die Untersuchung von Adsorbaten unter Bedingungen, die nicht zu einer Verstärkung führen (Campion /9/, Tsang et al. /10/). Bis jedoch Adsorbate mit kleineren Wirkungsquerschnitten als z.B. Pyridin und Bedeckungen kleiner als eine Monolage untersucht werden können, ist noch viel Entwicklungsarbeit nötig.
Das Problem, das der Anwendung als oberflächenanalytische Methode entgegensteht, ist das Fehlen einer überzeugenden, vollständigen und allgemein anerkannten Theorie. Obwohl SERS seit 1977 bekannt ist, gibt es noch keine Theorie, die alle experimentellen Beobachtungen beschreiben kann.
In den ersten Jahren versuchten die meisten Arbeiten zu entscheiden, welche der verschiedenen Gruppen von Theorien (Kap. 2.1) SERS "richtig" beschreibt. Da die Art der zugrundeliegenden Rauhigkeit der Oberflächenstruktur ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal darstellt, konzentrierten sich die experimentellen Arbeiten in dieser Zeit darauf, zu untersuchen, worin sich eine SERS-aktive von einer SERS-inaktiven Oberfläche unterscheidet.
In den letzten Jahren setzte sich mehr und mehr die Meinung durch, daß eine Theorie alleine nicht in der Lage ist, das Phänomen vollständig zu beschreiben, sondern daß viele Systeme SERS-Anteile unterschiedlicher Art beinhalten (Kap. 2.1). Nachdem der sogenannte "klassische" Anteil zumindest prinzipiell verstanden ist, sind weitere Modelle entwickelt worden, die die atomare Struktur des streuenden Systems aus

Substrat und Adsorbat berücksichtigen, und gleichzeitig steigt auch die Anzahl der Experimente, die auf die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat eingehen.

Diese Entwicklung hat auch die vorliegende Arbeit beeinflußt. In ersten Experimenten wurde die Oberflächenstruktur untersucht, um den Nachweis der Bedeutung chemischer Bindung für SERS zu führen. Später lag der Schwerpunkt auf der Überprüfung der Voraussagen "chemischer" Modelle. Dabei spielte auch eine Rolle, daß die meisten Messungen erst durch eine Apparatur möglich wurden, die eine sehr schnelle Aufnahme der Daten ermöglichte, die aber erst in der zweiten Hälfte der Arbeit zur Verfügung stand (Kap. 3.1).

# 2. Grundlagen

## 2.1 Das Charge-Transfer (CT) Modell

Allgemein läßt sich die Intensität der Ramanstreuung als

$$I \sim \omega^4 \, \alpha^2(\omega) \, E^2 \qquad (1)$$

schreiben /11/. Dabei ist $\omega$ die Frequenz der gestreuten Photonen, $\alpha$ der Ramantensor und E die elektrische Feldstärke des einfallenden (Laser-) Lichtes.
Ein Großteil der Theorien über SERS berechnet den Einfluß der Metalloberfläche auf die elektrische Feldstärke am Ort des Moleküls, z.B. durch Oberflächenplasmonen oder Resonanzen kleiner Teilchen. Diese Mechanismen wirken auf den letzten der Faktoren in Gl. (1) und werden in der Literatur als "klassische" bezeichnet /12/. Charakteristisch ist, daß das Molekül in die Theorie nicht eingeht, sondern erst in das verstärkte Feld "hineingesetzt" wird.
Die anderen Theorien, die eine Vergrößerung der Ramanintensität bei der Adsorption beschreiben, lassen sich wiederum in "physikalische" und "chemische" unterteilen /12/. In diesen Modellen wird ein System aus Substrat und Adsorbat betrachtet und die Polarisierbarkeit bzw. der Ramantensor des Systems mit dem des freien Moleküls verglichen. Bei den "pyhsikalischen" Modellen wird das Substrat durch eine elektrodynamische Wechselwirkung von dem Molekül beeinflußt, während bei den "chemischen" Modellen eine elektronische Wechselwirkung angenommen wird, d.h. daß ein Ladungstransfer stattfindet.

Für einen Überblick über die verschiedenen Modelle und Theorien verweise ich auf Arbeiten von Furtak und Reyes /13/, Otto /12/ und das von Chang und Furtak herausgegebene Buch /14/. Durch eine Reihe von Experimenten konnte gezeigt werden, daß SERS mit einer klassischen Theorie alleine nicht beschrieben werden kann.
So ist die Ramanintensität z.B. bei Untersuchungen der Zeitabhängigkeit nicht mit der elastisch gestreuten Rayleighintensität korreliert (Anhang 2, Abb. 2). Wenn der beobachtete Intensitätsabfall des Ramansignals seine Ursache in dem allmählichen "Ausheilen" von mikroskopischen Rauhigkeiten (s.u.) hätte, müßte dieser Vorgang auch das Rayleighstreulicht beeinflussen, was aber nicht der Fall ist.
Der Versuch, die Bedeutung atomarer Rauhigkeit nachzuweisen, wird in Kap. 4.2 beschrieben, nämlich durch den Nachweis, daß gestufte Einkristalloberflächen immer SERS-aktiv sind. Ähnliche Resultate erhält man auch bei einem Vergleich des mit SERS zusammen auftretenden Untergrundes mit dem Rayleighstreulicht /15/.
Ein Indiz dafür, daß der Effekt (oder zumindest ein Teil des Effekts) nur auf Moleküle wirkt, deren Abstand von der Oberfläche atomare Größenordnung hat, ergibt sich aus dem in Anhang 3 beschriebenen Experiment: Bei Koadsorption von Pyridin und CN läßt sich das relative Intensitätsverhältnis der beiden Spektren durch Ändern der Spannung im nicht-Faraday'schen Bereich verändern. Da kein Strom fließt und daher kein Anlaß für die Annahme eines Konzentrationsgradienten im Elektrolyten besteht, kann eine solche Intensitätsveränderung nur auf Änderung der Bedeckung der beiden Spezies zurückgeführt werden. Auch eine unterschiedliche Veränderung des SERS-Verstärkungsfaktors mit dem Potential scheidet aus, da sich jede Komponente allein anders verhält als in der Mischung (Anhang 3, Abb. 2).

Der Vergleich der OH-Streckschwingung im Spektrum der Oberfläche vor und nach Aktivierung (Anhang 3, Abb. 3) zeigt außerdem, daß nicht jedes auf der Oberfläche sitzende Molekül SERS zeigt: Wasser ist innerhalb der Helmholtzschicht zwar reichlich vorhanden, zeigt aber kein detektierbares SER-Signal. SERS von Wasser wird nur bei größeren Cl-Konzentrationen beobachtet /16-19/. SERS wirkt also selektiv. Dieses Argument wird allerdings von Blatchford et al /20/ bestritten.
Andererseits zeigen Experimente von Chen et al. /21/, daß eine notwendige Bedingung für SERS von Benzoesäure die Bindung über die Carboxylgruppe ist, daß also eine geeignete chemische Wechselwirkung vorliegen muß.
Zu diesen Argumenten allerdings eine Bemerkung: Die Aussage, SERS wirke selektiv, hat nur eingeschränkten Sinn. Bei den meisten Experimenten ist eine Mindestverstärkung der Größenordnung 1000 notwendig, um überhaupt ein Ramanspektrum zu erhalten. Wegen des Lösungsspektrums gilt dies speziell für Wasser. Wenn man kein SER-Spektrum sieht, kann man also nur sagen, daß nicht die volle Verstärkung wirkt.
Mittlerweile ist allgemein anerkannt (Furtak /22/), daß keine einzelne dieser Theorien den Effekt ganz beschreiben kann: Die klassische Verstärkung ist durch Experimente an Kolloiden (z.B. Creighton /4/), an Inselfilmen (z.B. Ritchie, Chen /23/), Gitterstrukturen /24-26/ oder in der ATR-Anordnung /27/ zwar bestätigt, liefert jedoch eine Verstärkung um höchstens einen Faktor 1000.
Andererseits gibt es Hinweise darauf, daß nur wenige Prozent aller adsorbierten Moleküle zum SERS beitragen, so daß die Verstärkung pro Molekül noch größer als $10^6$ sein kann /28,29/.

Dies alles bedeutet aber, daß ein Teil der Verstärkung von einem Mechanismus herrührt, der nur auf die erste Adsorbatlage wirkt, chemisch spezifisch ist und vermutlich lokal, d.h. nur an "aktiven Plätzen" auftritt.
Eines der Modelle, die die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat berücksichtigen, kann man als "induzierte intramolekolare Resonanz" beschreiben. Um dies zu veranschaulichen, schreibt man den Ramantensor $\alpha$ in Störungsrechnungen zweiter Ordnung und in halbklassischer Näherung als

$$\alpha_{G\to F} \sim \sum_I \left( \frac{\langle F|\mu|I\rangle\langle I|\mu|G\rangle}{E_{G\to I} - \hbar\omega_L} + \frac{\langle F|\mu|I\rangle\langle I|\mu|G\rangle}{E_{G\to I} + \hbar\omega_L} \right) \qquad (2)$$

wobei I, G, F vibronische Niveaus des Systems, $\omega$ die Laserfrequenz, $\mu$ der Dipolmomentoperator und $E_{G\to I}$ die zum Übergang nötige Energie sind. Unter den üblichen Bedingungen sind $|G\rangle$ und $|F\rangle$ verschiedene (für Raman) oder gleiche (für Rayleigh) Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes, während $|I\rangle$ ein beliebiger Schwingungszustand eines angeregten elektronischen Zustandes ist /11,30/.
In der Theorie, wie sie z.B. von Ueba /31/ oder Metiu /32/ beschrieben wird, führt die (elektrostatische) Wechselwirkung mit der Oberfläche zu einer Verschiebung (und Verbreiterung) der molekularen Orbitale. Bei Molekülen, die bereits Resonanz-Ramanstreuung zeigen, kann dies zu einer Verschiebung der Lage der Resonanz führen (Hagen et al. /33/). Rücken dabei $|G\rangle$ und $|I\rangle$ infolge der Adsorption näher aneinander heran als im freien Molekül, so kann einer der Summanden in Gl. (2) resonant werden, d.h. der Nenner wird für eine

bestimmte Photonenenergie sehr klein und damit bekommt der betreffende Summand ein Übergewicht über die anderen. Für Pyridin auf Silber wird eine solche Verschiebung der Molekülorbitale gegeneinander allerdings nicht gefunden (Avouris, Demuth /34/).

Zwei andere Gruppen von Arbeiten lassen sich als "Charge-Transfer" (CT-) Modelle zusammenfassen. Bei beiden Gruppen ist die wesentliche Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat ein sich zeitlich ändernder Ladungsübertrag, wie er auch in Komplexen auftritt. Die Mechanismen der Ramanverstärkung unterscheiden sich jedoch in beiden Modellen: In den Modellen von Aussenegg und Lippitsch /35/ und Mal'shukov /36/ wird ein statischer Charge-Transfer durch eine chemische Bindung betrachtet. Er verändert sich im Laufe einer Molekülschwingung etwas, und daraus resultiert ein größerer Ramanwirkungsquerschnitt als im freien Molekül. Aussenegg und Lippitsch betrachten ein System aus einem Donor und einem Akzeptor. Die Polarisierbarkeit $\alpha$ des Gesamtsystems setzt sich additiv aus den Polarisierbarkeiten der Komponenten $\alpha_A$ und $\alpha_D$ zusammen. Beide sind Funktionen der Schwingungsamplitude ($q_A$ bzw. $q_D$) und der durch die chemische Bindung übertragenen Ladung $\Delta_\rho$ (der DT), die wegen der Ladungsneutralität für Akzeptor und Donor betragsmäßig gleich ist. Damit gilt

$$\alpha_A = \alpha_A(q_A, \Delta_\rho)$$
$$\alpha_D = \alpha_D(q_D, \Delta_\rho)$$

Nun ist i.a.

$$\Delta_\rho = \Delta_\rho(q_A, q_D)$$

Wenn man eine bestimmte Schwingung $q = q_A$ betrachtet, ergibt sich also

$$\frac{d\alpha}{dq_A} = \frac{d}{dq_A}(\alpha_A+\alpha_D) = \frac{\partial\alpha_A}{\partial q_A} + \frac{\partial\alpha_A}{\partial\Delta_\rho}\cdot\frac{d\Delta_\rho}{dq_A} - \frac{\partial\alpha_D}{\partial\Delta_\rho}\cdot\frac{d\Delta_\rho}{dq_A}$$

$$= \frac{\partial\alpha_A}{\partial q_A} + \frac{d\Delta_\rho}{dq_A}\left(\frac{\partial\alpha_A}{\partial\Delta_\rho} - \frac{\partial\alpha_D}{\partial\Delta_\rho}\right) \qquad (3)$$

Der erste Summand entspricht dem Streutensor des freien Moleküls, der zweite gibt die Änderung des Tensors durch den betrachteten Charge-Transfer an. Die Erhöhung des Ramanwirkungsquerschnitts bei Komplexbildung ist von Bahnick und Person /37/ an Tetrachlorkohlenstoff und von mir /38/ an Cyanid beobachtet worden.
Die Ergebnisse von Aussenegg und Lippitsch bzw. Mal'shukov lassen nur eine wenig strukturierte Abhängigkeit der Intensität von der Anregungswellenlänge erwarten. Die relativen Linienintensitäten brauchen nicht denen des freien Moleküls zu entsprechen, da in Gl. (3) der zweite Summand nicht proportional zum ersten ist.
Die zweite Gruppe von Arbeiten beschäftigt sich mit einem dynamischen, durch das anregende Photon hervorgerufenen CT, ein Prozeß, der auch die starke Färbung mancher CT-Komplexe bewirkt.
Persson /39/ und Ueba /40/ untersuchen ebenfalls ein System aus Substrat und Adsorbat, in dem ein Tunneln von Elektronen erlaubt ist. Persson schreibt den Hamiltonoperator des System folgendermaßen:

$$H = H_{\text{Metall}} + H_{\text{Molekül}} + H_{\text{Metall-Molekül}} + H_{WW}$$

wobei $H_{WW}$ die Wechselwirkung des adsorbierten Moleküls mit dem Photonenfeld und $H_{Metall-Molekül}$ die zwischen dem Adsorbat und dem Substrat beschreibt.

$$H_{Metall} = \Sigma\, \varepsilon_K\, a_K^+ a_K$$

$$H_{Molekül} = \varepsilon_a\, a^+ a + \hbar\Omega\, b^+ b$$

$$H_{Metall-Molekül} = \Sigma (V_{aK}\, a_K^+ a + V_{Ka}\, a^+ a_K) + H_{EM}$$

$$H_{WW} = (\varepsilon(Q) + e\, dE_z)\, a^+ a$$

$$\varepsilon(Q) \approx \varepsilon(0) + \varepsilon'(0) \cdot Q \qquad (4)$$

Der Gesamthamiltonoperator wird in einen Grundterm und zwei Störterme zerlegt:

$$H = H_o + V_1 + V_2$$

$$V_1 = \varepsilon' Q\, a^+ a;\ V_2 = \varepsilon d\, E_z\, a^+ a \qquad (4)$$

$H_{EM}$ : elektromagnetische Wechselwirkung

$\varepsilon_K, \varepsilon$ : Energien der Einteilchenzustände im Metall bzw. Molekül

$\hbar\Omega$ : Energie einer Molekülschwingung

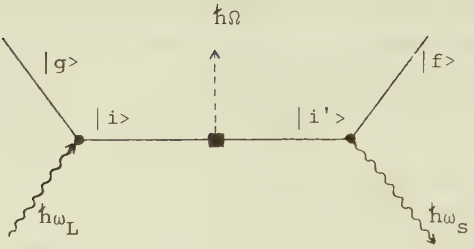
$E_z$ : Feld der Laser-Photonen an der Oberfläche

$d$ : Abstand des Moleküls zur Oberfläche

$V_{aK}$ : Wechselwirkungsenergie, beschreibt Tunneln zwischen Substrat und Adsorbat

$a_K^+, a_K$; $a^+, a$; $b^+, b$ : Erzeuger bzw. Vernichter für Metallelektronen, Adsorbatelektronen und Schwingungen.

Der Streuprozeß wird in folgendem Feynman-Diagramm beschrieben:




Die Übergangswahrscheinlichkeit $|g\rangle \to |f\rangle$ ergibt sich analog zur Theorie der Ramanstreuung an Festkörpern (Loudon /41/) aus der Störungsrechnung zu

$$\omega \sim \left| \sum_{i} \sum_{i'} \frac{\langle f|V_2|i'\rangle \langle i'|V_1|i\rangle \langle i|V_2|g\rangle}{(E_{(g\to i)} - \hbar\omega_L)(E_{(f\to i')} - \hbar\omega_s)} \right|^2$$

$$|E_z^2 e^2 d^2 \varepsilon' \cdot Q \cdot G(\omega_L, \omega_S)|^2 \qquad (5)$$

wobei $G(\omega_L, \omega_S)$ Terme der Form

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \frac{\rho_a(\varepsilon')\rho_a(\varepsilon'')}{(E_{(g\to i)} - \hbar\omega_L)(E_{(f\to i')} - \hbar\omega_s)} \cdot \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon'' d\varepsilon' d\varepsilon \qquad (6)$$

enthält mit $E_{(g\to i)} = \varepsilon' - \varepsilon$; $E_{(f\to i)} = \varepsilon'' - \varepsilon$.
Diese Integrale verschwinden, wenn kein Überlapp zwischen Adsorbatniveau und besetzten Metallzuständen besteht, wenn also der schraffierte Bereich auf der Adsorbatseite in Abb. 1 verschwindet.
Im Gegensatz dazu betrachtet Ueba /40/ nur durch das Photon induzierte Übergänge zwischen Metall und Adsorbat, d.h. in der Notation von Persson bestehen $V_1$ und $V_2$ aus Ausdrücken mit $a^+ a_K$. Damit wird die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\omega \sim \left| \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \frac{\rho_a(\varepsilon')\rho_a(\varepsilon'')}{(E_{(g\to i)} - \hbar\omega_L)(E_{(f\to i')} - \hbar\omega_s)} \rho_m(\varepsilon)\, d\varepsilon''\, d\varepsilon'\, d\varepsilon \right|^2 \qquad (7)$$

$\rho_m$=Metallzustandsdichte

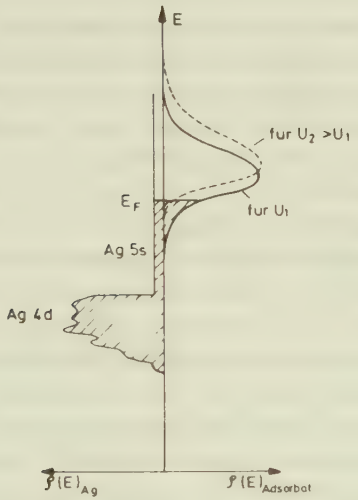



Abb. 1: Zustandsdichte (qualitativ) von Silber und einem im freien Molekül unbesetzten Orbital eines Adsorbats für zwei verschiedene Elektrodenspannungen, $U_1 < U_2$.

Beide Arbeiten erhalten Verstärkungsfaktoren < 100. Ausdrücke dieser Form erhalten auch Arya und Zeyher /42/.
Da die Übergangswahrscheinlichkeit die Form der Gl. (5) hat, ist eine besonders hohe Ramanintensität zu erwarten, wenn die Photonenenergie so gewählt wird, daß sie der Differenz zwischen besetzten Zuständen des Metalls und dem Maximum der Adsorbatzustandsdichte entspricht (Abb. 1).
Im Gegensatz zu den Modellen von Aussenegg und Lippitsch bzw. Mal'shukov handelt es sich um resonante Prozesse. Ein ausgeprägtes Maximum der Verstärkung ist aber nur zu erhalten, wenn auch die Dichte der besetzten Zustände auf der Metallseite ein Maximum hat. Die Zustandsdichte, die Ueba bzw. Arya und Zeyher zugrundelegen, um die praktisch strukturlose s-Zustandsdichte von Silber zu beschreiben, hat zwar ein solches Maximum (in Höhe der Fermikante), es ist aber sehr flach und führt zu einer nur schwachen Abhängigkeit der Verstärkung von der Anregungsenergie.
CT-Effekte werden auch von Marinyuk et al. /43/ diskutiert. Devlin und Consani /44/ weisen auf die Notwendigkeit hin, diese Effekte auch bei der Diskussion der Raman-Auswahlregeln zu berücksichtigen.
In welchem Sinn sind diese beiden Charge-Transfer-Modelle "chemische"?
Bei dem ersten ist dies klar: Voraussetzung für diesen Mechanismus ist eine geeignete chemische Bindung. Dies ist bei dem zweiten nicht direkt der Fall, jedoch kann man das Tunneln eines Elektrons zwischen Substrat und Adsorbat als einen chemischen Vorgang bezeichnen. Außerdem ergeben die Überlegungen über die Lage der Orbitale des Moleküls relativ zur Fermikante nur eine notwendige Bedingung für diesen Mechanismus. Eine Information über die Höhe einer Energiebarriere, d.h. über die Tunnelwahrscheinlichkeit, ist darin

nicht enthalten. Es ist aber naheliegend anzunehmen, daß diese Barriere bei einer chemischen Bindung niedriger ist als im Fall einer reinen Physisorption.
Rauhigkeiten spielen in den verschiedenen Modellen unterschiedliche Rollen, wobei zwischen mikroskopischen (Strukturen im Bereich der Lichtwellenlänge), submikroskopischen (10 nm bis 100 nm) und atomaren Rauhigkeiten (monoatomare Stufen, Korngrenzen, Oberflächenleerstellen, Adatome, Kluster u.ä.) unterschieden werden sollte. In klassischen Theorien benötigt man mikroskopische oder submikroskopische Rauhigkeiten zur Anregung von Plasmonen (wenn nicht eine ATR-Anordnung benutzt wird) bzw. allgemein zum Konzentrieren des elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche oder an bestimmten Stellen der Oberfläche. Bei Modellen wie dem von Burstein et al. /45/ und dem von Otto et al. /15,46,47/ sind atomare Rauhigkeiten nötig, um Elektron-Loch-Paare anregen zu können. In einem perfekten Kristall mit ungestörter Oberfläche ist dies wegen der Impulserhaltung nicht möglich, da der Impuls des Photons zu klein ist. Im Modell von Persson ist Rauhigkeit nicht explizit nötig, es ist jedoch möglich, daß spezielle Wechselwirkungen, wie sie sich vielleicht nur an atomaren Rauhigkeiten ausbilden, Charge-Transfer-SERS begünstigen. Quantitative Ergebnisse neuerer Rechnungen und experimentelle Hinweise zeigen jedoch, daß nicht-klassische Anteile zusammen höchstens einen Verstärkungsfaktor von 1000 beitragen.

## 2.2 Vorteil der Untersuchung von Elektrodenoberflächen.

Jedes SERS-Experiment birgt die Schwierigkeit, daß die Information über den Effekt an Systemen gewonnen werden soll, die selbst noch nicht so genau bekannt sind, daß eine eindeutige Interpretation der Resultate immer möglich ist. Wie schon erwähnt, gehen bereits in die Bestimmung des Verstärkungsfaktors die Rauhigkeit der Oberfläche und die Bedeckung als unbekannte Größen ein. Auch bei dem Standardsystem Pyridin auf Silber wird diskutiert, ob nicht der gesamte Effekt von der Akkumulation von Pyridinmolekülen durch Intercalation in graphitischen Kohlenstoffschichten herrührt (siehe z.B. Cooney et al. /48/, Kap. 3.1.1.14). Es gilt also, Experimente zu finden, bei denen sich SERS-Eigenschaften manifestieren und die keine Vorgänge wie Umorientierungen oder Bedeckungsänderungen wiederspiegeln.
Eine Möglichkeit, sich diesem Ziel zu nähern, besteht darin, das System gleichzeitig mit von SERS unabhängigen Methoden zu untersuchen. An Vakkumgrenzflächen sind diese Methoden wie EELS (electron energy loss spectroscopy), LEED (low energy electron diffraction), SIMS (secondary ion mass spectroscopy), Auger-Spektroskopie, TDS (thermo desorption spectroscopy) und IRAS (infrared reflection absorption spectroscopy). Diese Experimente werden von einer Reihe von Arbeitsgruppen durchgeführt (siehe die erwähnten Review-Artikel /12/, /13/ sowie /49/). Experimente an Elektrodenoberflächen dagegen, wie Kapazitätsmessungen, Elektroreflexion und Ellipsometrie benötigen Modellannahmen über die Struktur der Helmholtzschicht und liefern deshalb vergleichsweise wenig für SERS relevante Information.

Gegenüber der Vakuumgrenzfläche hat das System Elektrode/Elektrolyt aber den Vorteil, daß dort ein zusätzlicher Parameter, nämlich das Elektrodenpotential, innerhalb gewisser Grenzen frei gewählt werden kann.

Was geschieht bei Potentialänderung an einer Elektrodenoberfläche? In diesem Abschnitt möchte ich einige Überlegungen darüber anstellen, welche Voraussagen klassiche bzw. Charge-Transfer-Modelle über die Änderung des SER-Spektrums bei Potentialänderung machen.

1.)

Hauptparameter, um in klassischen Theorien die SERS-Intensität zu beschreiben, sind die optischen Eigenschaften der Oberfläche und die Geometrie der Rauhigkeiten. Weiteren Einfluß haben auch die optischen Eigenschaften des umgebenden Mediums, also des Elektrolyten. In die Charge-Transfer-Modelle hingegen geht die relative Lage der Molekülorbitale zu den Bändern des Substrats ein.

a) Die optischen Eigenschaften des Substrats können sich durchaus mit dem Elektrodenpotential ändern. Elektroreflexionsmessungen von Kolb /50/ haben gezeigt, daß sich durch Potentialänderungen die Elektronendichte an der Metalloberfläche ändert. Das Vorzeichen dieser Änderung sollte aber nicht vom Adsorbat, sondern nur vom Vorzeichen der Potentialänderung abhängen.

b) Auswirkungen einer Potentialänderung auf den Elektrolyten in unmittelbarer Nähe der Elektrode sind quantitativ schwer abzuschätzen. Urbakh und Brodskii /51/ berechnen die Änderung der Frequenz des Oberflächenplasmons an einer Silber-Elektrolyt-Grenzfläche bei einer Potentialänderung ohne Berücksichtigung von Adsorption und erhalten nur 0,0004 eV/V. Experimente deuten darauf hin, daß dieser Wert bei Adsorption größer

sein kann, jedoch ist auch dann nicht mit einem beobachtbaren Einfluß auf die Ramanverstärkung zu rechnen.
c) Solange kein Faraday'scher Strom fließt, kann sich auch die Struktur der Oberfläche nur durch Adatomdiffusion ändern, nicht aber durch Auflösung oder Reduktion. Oberflächendiffusion kann höchstens atomare Rauhigkeiten beeinflussen, während submikroskopische oder mikroskopische Rauhigkeiten stabil sein sollten. Es ist also keine Spannungsabhängigkeit, sondern höchstens eine zeitliche Veränderung zu erwarten, deren Geschwingigkeit allerding von der Spannung abhängen kann, jedoch bei Umkehrung der Spannungsänderung auf keinen Fall reversibel sein kann. Für Zeiten von ca. einer Stunde konnten Timper et al. /52/ (Anhang 2) zeigen, daß eine Oberfläche in Cyanid-Elektrolyten auf einem für klassische Modelle relevanten Maßstab stabil ist, indem das Rayleigh-Streulicht beobachtet wurde.
Die Arbeit von Aussenegg und Lippitsch /35/ macht keine Aussagen über Spannungs- oder Wellenlängenabhängigkeiten. Es ist aber nicht zu erkennen, warum die Wellenlängenabhängigkeit wesentlich von einem $\omega^4$ Gesetz abweichen sollte.
Bei Mal'shukov ist jedoch ein Ausdruck für die Ramanverstärkung angegeben:

$$\eta \sim (\delta n)^2 = ((\rho_a(\varepsilon_F) \cdot \frac{d\varepsilon}{dQ} \delta Q)^2$$

Dabei ist $\delta n$ die Änderung des statischen Charge-Transfer mit der Amplitude einer Molekülschwingung, also eine Fluktuation der Ladungsdichteverteilung. Nach Abb. 1 ist also ein Maximum der Verstärkung zu erwarten, wenn die Mitte des Adsorbatniveaus in Höhe der Fermikante liegt. Die Lage der Adsorbatniveaus relativ zur Fermikante ist aber durch die Elektrodenspannung beeinflußbar: Wird die Elektrode positiv geladen

($U_2$ in Abb. 1), so wird die Fermienergie gegenüber dem Elektrolyten und damit auch gegenüber den Adsorbatniveaus abgesenkt, bzw. das Adsorbatniveau wird gegenüber dem Ferminiveau angehoben. Man kann also durch Wahl einer geeigneten Spannung erreichen, daß das Adsorbatniveau in Höhe der Fermikante liegt. Diese Spannung ist unabhängig von der Anregungswellenlänge. Nach Persson und Persson /53/ ist $\delta n^2$ proportional zur Dämpfung der Schwingung, also zur (homogenen) Breite der Ramanlinie. Damit ist eine Proportionalität zwischen Linienbreite und Verstärkung zu erwarten.

Bei Resonanzen durch dynamischen Charge-Transfer jedoch ist eine Mindestenergie der Photonen nötig, um den Prozeß zu ermöglichen: Damit ein Elektron mit einer relativ hohen Wahrscheinlichkeit aus einem Zustand des Metalls in einen leeren des Adsorbats angeregt werden kann, muß die Energie des Photons mindestens dem Abstand zwischen Maximum der Adsorbatzustandsdichte und der Fermienergie entsprechen (Abb. 1). Diese Mindestenergie ist von der Elektrodenspannung abhängig (Gersten et al. /54/): Je nach Richtung des Charge-Transfer erhöht oder erniedrigt sie sich bei Änderung der Elektrodenspannung zu kathodischen Werten. Umgekehrt sollte SERS-Intensität nur oberhalb bzw. unterhalb einer Grenzspannung auftreten, die wiederum von der Photonenenergie (also von der Anregungswellenlänge) abhängt. Zumindest aber sollte die Anregungswellenlänge einen Einfluß auf die Spannungsabhängigkeit der Intensität haben.

2.)

Die Änderung der Frequenzen und Breiten der Ramanlinien sind in beiden Theorien schwer beschreibbar. Man ist auf empirische Vergleiche z.B. mit Komplexen angewiesen. In klassischen Modellen kann man die Orientierung des Adsorbats im elektromagnetischen Feld berücksichtigen, dessen Richtung durch die

von der Metalloberfläche festgelegten Randbedingungen bestimmt wird. Charge-Transfer-Modelle benötigen die Kenntnis der Lage der beteiligten Orbitale und Bänder und Informationen über die Kopplung an die einzelnen Schwingungsmoden.

3.)
Unabhängig von dem Modell, das man zur Beschreibung von SERS zugrundelegt, ändern sich mit Potentialänderungen natürlich auch rein chemische Eigenschaften des Adsorbats. Dies sind insbesondere die Anordnung und Bindung des Adsorbats und die Bedeckung. Beides kann möglicherweise Intensität, Frequenzen und Linienbreite des Ramanspektrums beeinflussen, und man muß im Einzelfall entscheiden, ob die diskutierte Beobachtung auf diese Weise hervorgerufen sein kann.
Diese Überlegungen zeigen, daß man durch Messungen der Potentialabhängigkeiten des SER-Spektrums und Variation des Parameters Anregungswellenlänge zwischen den beiden Gruppen von Theorien entscheiden kann: Verhält sich die Intensität wie in Punkt 1a) bis 1c) vorhergesagt oder nicht? Das Ergebnis kann dann unter Umständen noch anhand des Verhaltens der Frequenzen unterstützt werden.

## 2.3 Ziel dieser Arbeit

SERS findet starkes Interesse, weil man hofft, diese Methode alternativ zu den bisher etablierten Methoden zur Oberflächenuntersuchung anwenden zu können, denn es gibt weder Probleme mit Fenstern, Lichtquellen, Detektoren oder die Probe umgebenden Medien (wie bei IRAS), noch ist man auf Untersuchungen im Vakuum (wie bei EELS) angewiesen.
Der praktischen Anwendung dieser Spektroskopie als Routinemethode steht bisher entgegen, daß zu wenig über den Verstärkungsmechanismus und über die Struktur einer SERS-aktiven Oberfläche bekannt ist. So ist man einerseits nicht in der Lage, einigermaßen sichere Voraussagen zu machen, ob ein System aus Substrat und Adsorbat SERS zeigt, und andererseits ist die Interpretation der Spektren in vielen Fällen schwierig. Wie erwähnt vermutet man, daß die detektierten Moleküle an speziellen Stellen der Oberfläche (soq. aktiven Plätzen) adsorbiert sind. Von $SO_4^=$ ist z.B. bekannt (Vitanov und Popov /55/), daß es auf Silber-Einkristalloberflächen bevorzugt an Stufen adsorbiert. Falls z.B. nur mit Anionen koadsorbierte Pyridinmoleküle die volle Verstärkung zeigen, sind die detektierten Moleküle also unter Umständen gar nicht repräsentativ für die Mehrzahl. Wenn jedoch diese SERS-aktiven Plätze identisch mit katalytisch aktiven Plätzen wären, läge darin ein Vorteil der Methode, da dann genau die katalytisch aktiven Adsorbate spektroskopiert werden können.
Die Klärung der angesprochenen Probleme erfordert eine Untersuchung der an SERS beteiligten Mechanismen, speziell ob ein als chemisch zu bezeichnender Anteil wirkt, bei dem die Bindung zwischen Substrat und Adsorbat eine besondere Rolle spielt.

Die vorliegende Arbeit versucht nachzuweisen, daß der in Kap. 2.1 beschriebene Charge-Transfer-Mechanismus einen Beitrag liefert. Die dazu benutzten Messungen stützen sich auf die in Kap. 2.2 erläuterten Überlegungen.
Als Adsorbate wurden Pyridin und $CN^-$ als Substrat Silber gewählt, da diese beiden Systeme reproduzierbar zu Spektren mit ausreichender Intensität führen, in der Literatur häufig untersucht worden sind und bereits eigene Erfahrungen vorlagen.
Da für diese Experimente ein OMA-Meßplatz zur Verfügung stand, wurden die Untersuchungen zum Charge-Transfer noch durch Experimente ergänzt, die Hinweise auf die chemische Identität des Adsorbats geben sollten.

## 2.4 Zusammenfassung des bisherigen Standes der Literatur

### 2.4.1 Das System Ag/Pyridin

Die ersten SERS-Messungen überhaupt stammen von Fleischmann et al. /1/ und sind von Van Duyne /56/ als SERS erkannt worden. Diese Experimente wurden an Pyridin auf Silber-Elektroden durchgeführt, und an diesem System wurden bis heute die meisten Untersuchungen durchgeführt. Da Pyridin nicht dissoziiert, muß der Lösung noch ein Leitsalz zugesetzt werden, in den meisten Fällen KCl. Die verwendeten Konzentrationen liegen meist bei 0,1 M Leitsalz und 0,01 M - 0,05 M Pyridin. Eine Fülle von experimentellen Details, die bis heute z.T. unverstanden sind, finden sich bei Van Duyne /57/ und Jeanmaire und Van Duyne /58/.
Von den bisher veröffentlichten experimentellen Beobachtungen habe ich im folgenden einige ausgewählt, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen:

1. Die SER-Spektren sind bis auf geringe Frequenzverschiebungen von wenigen $cm^{-1}$ identisch mit dem Pyridin-Spektrum einer wässrigen Lösung. Laut Hutchinson et al. /2/, die die Adsorption aus nicht-wässrigem Elektrolyten untersuchten, liegen diese Verschiebungen nicht am Lösungsmittel, sondern an der Adsorption. Zusätzlich zu den üblichen Pyridinlinien tritt eine Linie im niederenergetischen Bereich bei ca. 230 $cm^{-1}$ auf und unter manchen Bedingungen eine Linie bei 1025 $cm^{-1}$ /1/ (der sog. "Fleischmann-Peak"). Eine Zusammenfassung der Zuordnung findet sich bei Pettinger /59/, der auch Obertöne und Kombinationen gefunden hat. Bis auf die Linien bei 630 $cm^{-1}$, die

von Loo /60/ anders zugeordnet werden, und dem "Fleischmann-Peak" gibt es keine Unklarheiten.
In Tab. 1 sind die stärksten Linien von Pyridin aufgeführt.

| $\nu_1$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ |
|---|---|---|---|---|
| 1006 | 623 | 1594 | 1215 | 1035 |

Tab. 1: Frequenzen ($cm^{-1}$) der wichtigsten Ramanlinien von Pyridin in wässriger Lösung /58/. Bezeichnungen nach /131/.

Die Zuordnung der niederenergetischen Struktur ist noch umstritten. Die Schwierigkeit kommt daher, daß sowohl Ag-N- als auch Ag-X-Schwingungen (X = Cl, F, Br, J) im gleichen Frequenzbereich liegen; jedenfalls gibt es gute Argumente für eine Zuordnung zu einer Ag-X-Schwingung (/57/, Dornhaus, Chang /61/, Marinyuk et al. /62/, Wetzel et al. /63/, Pettinger et al. /64/, an Kolloiden: Wetzel und Gerischer /65/), da diese Linie auch ohne Pyridin nachgewiesen werden kann und sich ihre Frequenz mit dem Halogenid-Ion ändert. Andererseits ziehen Fleischmann und Hill /18/ aus Untersuchungen zweier verschiedener Pyridin-Spezies den Schluß, daß es sich um eine Ag-N-Schwingung derjenigen Spezies handelt, die den "Fleischmann-Peak" verursacht. Für Kupfer und Gold kommt Loo /66,60/ zu dem gleichen Schluß.
An Kolloiden ist eine Ag-N-Schwingung jedoch nachgewiesen worden (Lombardi et al. /67/).

2. Die Intensitäten der Ramanlinien verändern sich mit der Elektrodenspannung. Dies ist bereits in /57, Abb. 16/ gezeigt: Die Intensitäten durchlaufen bei Änderung der Spannung ein Maximum, das für verschiedene Ramanlinien bei verschiedenen

Spannungen liegt. Daß ein Maximum auftritt, wird auch von anderen Autoren bestätigt /62, 68-70/.
Änderung der Intensitätsverhältnisse zwischen Linien mit der Spannung haben u.a. Fleischmann et al. /1/, Marinyuk et al. /71,72/ und Atkinson et al. /73/ festgestellt. Howard et al. /74/ haben im Gegensatz zu den bisher genannten Autoren die Spannungsabhängigkeit auch nahe der Silber-Oxidation gemessen und ein Ansteigen der Intenstität bei Beginn der Oxidation beobachtet. Dies konnte von Marinyuk et al. /62/ nicht bestätigt werden.
Die bisher genannten Spannungsabhängigkeiten sind reversibel, d.h. sie hängen nur wenig von der Richtung und der Geschwindigkeit der Spannungsänderung ab. Wie von vielen Autoren beobachtet, kann SERS durch Anlegen einer genügend negativen Spannung irreversibel unterdrückt werden (Owen et al. /75,76/, Marinyuk und Lazorenko-Manevich /77/, Wetzel et al. /63/). Dies wird mit der Möglichkeit erklärt, daß wegen der bei kathodischen Spannungen einsetzenden Desorption der spezifisch adsorbierten Kationen SERS-aktive Plätze durch Adatomdiffusion vernichtet werden. Fleischmann et al. /78/ bestätigten diese Hypothese durch einen direkten Vergleich zwischen Kapazitäts- und Ramanmessungen.

3. Das SER-Spektrum von Pyridin reagiert auf Änderungen der Elektrolytzusammensetzung. So verändern sich Intensitätsverhältnisse zwischen einzelnen Ramanlinien und auch die Gesamtintensität mit dem Gegenion. Jodid im Elektrolyten z.B. begünstigt den "Fleischmann-Peak" /18/. Der Einfluß des pH-Wertes der Lösung ist von Regis und Corset /79/ und von Howard et al. /74/ untersucht worden. Von Bedeutung ist auch das Mischungsverhältnis zwischen Pyridin und dem Gegenion. Optimal beim Cl-Elektrolyten ist ein Verhältnis:
$C(Cl) : C(Py) = 2 : 1$ (bei $C(Py) = Konst.$).

4. Die Anregungsspektren für Pyridin auf Silber zeigen ein Maximum im Roten bei ca. 680 nm (Philpott et al. /80,26/, Blatchford et al. /81/, Marinyuk et al. /72/. Van Duyne, Blatchford et al. und Philpott et al. berichten über einen Einfluß der Stärke der Aktivierung auf das Anregungsprofil. Es existieren Vergleiche mit Reflexionsmessungen, die eine Absorption im selben Wellenlängenbereich zeigen, in dem die Anregungsprofile maximal sind (Pettinger et al. /82/) oder bei $\lambda > 740$ nm in ATR-Anordnung nach Aktivierung (Tadjeddine, Kolb /83/).
In klassischen Theorien kann man die SERS-Verstärkung nicht für beliebige Geometrien eines metallischen Substrats berechnen. Für Kugeln oder Ellipsoide hingegen ist es möglich, und deshalb sind an Kolloiden viele Vergleiche zwischen SERS Messungen und berechneten und gemessenen optischen Eigenschaften durchgeführt worden. Eine Zusammenfassung findet sich bei Creighton et al. /4/. Auch bei Kolloiden sind Diskrepanzen zwischen den Lagen der Maxima der Absorption und der Anregungsspektren aufgetreten.

5. Die Frequenzen der Pyridin-Linien verändern sich mit der Elektrodenspannung /57, 84, 85/: Je kathodischer die Spannung, desto niedriger die Frequenz. Gesicherte Informationen über die Linienbreite liegen nicht vor.
Trotz einer Fülle von experimentellen Daten hat man keine gesicherten Modelle über das chemische Verhalten von Pyridin an der Elektrodenoberfläche: Die Orientierung des Moleküls ist genauso unklar wie die Bindung (über $\pi$-Elektronen oder über N-Lonepair) oder die Bedeutung des Gegenions, die z.B. Birke et al. /86/ für das Gegenion Cl diskutieren.

Ich möchte noch einige weitere Arbeiten erwähnen, die für diese Arbeit wichtige Beobachtungen oder Ideen enthalten. Atkinson et al. /73/ bemerken bereits den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Spannungsabhängigkeit des Verhältnisses von Linienintensitäten, diskutieren diese Beobachtung aber nicht weiter.

Ein interessanter Ansatz stammt von Marinyuk et al. /71/. Die Autoren gehen davon aus, daß auf der Oberfläche adsorbiertes Pyridin in zwei verschiedenen Orientierungen vorliegt (flach und senkrecht zur Oberfläche adsorbiert und schreiben die Intensität des Ramansignals jeder Spezies als Produkt aus einer spannungsabhängigen Bedeckungsfunktion und einer nicht von der Spannung, sondern nur von der untersuchten Linie und der Anregungswellenlänge abhängigen Konstante. Die Gesamtintensität ist die Summe der beiden Ausdrücke für die beiden Spezies. Wählt man 3 Spannungen $U_1$, $U_2$, $U_3$ beliebig aus, so sollte unter dieser Voraussetzung die Auftragung der Intensitätsverhältnisse $I(U_3)/I(U_1)$ gegen $I(U_2)/I(U_1)$ für jede Ramanlinie und jede Anregungswellenlänge einen Punkt auf einer gemeinsamen Geraden ergeben. Die Autoren erhalten tatsächlich dieses Ergebnis. In dieser Arbeit wird auch die Abhängigkeit der relativen Intensitätsverhältnisse von der Anregungswellenlänge erwähnt.

Einige Arbeiten untersuchen die Bindung der Pyridin-Moleküle an die Oberfläche und gewinnen aus den Ramanfrequenzen Modelle über die Adsorptionsplätze (Regis, Corset /79/, Howard et al. /74/, Atkinson et al. /73/), berücksichtigen aber weder die Spannungsabhängigkeit noch die Gegenionen. Arbeiten, die ausführlich auf den "Fleischmann-Peak" eingehen, stammen von Fleischmann et al. /18, 78/.

Ueba faßt die bisherigen Informationen über die Lage von Pyridin-Molekülorbitalen zusammen /87/, behandelt allerdings die Silber-Vakuumgrenzfläche. Ähnliche Verhältnisse kann man sicher auch an Elektrodenoberflächen annehmen. Die Autoren diskutieren N-gebundenes Pyridin unter Annahme eines Charge-Transfer-Mechanismus (siehe Kap. 2.1). Dabei werden Literaturdaten ausgewertet, um ein Energieschema für freies und adsorbiertes Pyridin aufzustellen: Zunächst wird die Lage der besetzten Orbitale im freien Molekül aus Ionisierungsenergien bestimmt. Die Größenordnung der Elektronenaffinität des freien Moleküls ist bekannt. Aus UPS (UV photoemission spectroscopy)-Daten kann die Lage von $\pi 1$ und n - Molekülorbitale (MO) relativ zur Fermikante bestimmt werden. Intramolekulare Anregungen liefern Informationen über die Lage der unbesetzten MO des Adsorbats, und die Änderung der Austrittsarbeit mit der Begasung liefert die Lage der Fermikante.
Wesentlich ist die Lage des "affinity level". Ueba legt es knapp unterhalb des Vakuumniveaus, da für freies Pyridin die Elektronenaffinität Null oder leicht negativ ist. Von $\pi 2$ und $\pi 3$ nehmen die Autoren offensichtlich an, daß deren Lage relativ zu $\pi 1$ durch die Adsorption wenig verändert ist.

Damit zeigt sich, daß eine Charge-Transfer-Anregung aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (highest molecular orbital = HOMO) in einen unbesetzten Zustand des Metalls hinein mit sichtbarem Licht nicht möglich ist. Der umgekehrte Prozeß von einem besetzten Zustand an der Fermikante in einen unbesetzten (lowest unoccupied molecular orbital = LUMO) des Moleküls hinein kann dagegen stattfinden. Man sollte in diesem Zusammenhang aber besser von "affinity level" sprechen, da es sich ja nicht um einen elektronischen Übergang innerhalb des Moleküls handelt, der die Gesamtladung unverändert läßt sondern um einen Ionisationsprozeß.

Mit diesen Überlegungen kommen die Autoren zu dem Schluß, daß bei etwa 2,5 eV eine breite Anregung und damit SERS einsetzen sollte. Für Elektrodenoberflächen sagen sie eine Zunahme der Ramanverstärkung für kathodischer werdende Spannung voraus.

### 2.4.2 Das System Ag/CN

Erste Experimente an SERS von auf Silber adsorbiertem Cyanid stammen von Furtak /88/ und Otto /89/ und sind u.a. durch Elektroreflexionsmessungen von Furtak /90/ am selben System angeregt worden.
Da das elektrochemische Verhalten des Systems für das Verständnis einiger der folgenden Experimente wichtig ist, gehe ich kurz auf das Voltammogramm ein (Billmann et al. /91/, Anhang 1, Abb. 2).
Betrachtet man nur den anodischen Durchlauf, so kann man drei Bereiche der Silberauflösung unterscheiden:
- Für Spannungen > -0,6 V setzt ein diffusionsbestimmter Strom ein, der zur Bildung wasserlöslicher Silber-Cyanid-Komplexe führt.
- Bei Spannungen um +0,2 V bildet sich eine Deckschicht, die einer Schichtdicke von ca. 2 nm Silber entspricht /38/. Diese Deckschicht wurde zwar zunächst als $Ag_2O$-Schicht interpretiert, jedoch ist es wahrscheinlicher, daß es sich um AgCN handelt.
- Für U > +0,4 V setzen zusätzliche Reaktionen ein, z.B. die Bildung von Silberoxiden und die Entwicklung von Sauerstoff.

Voltammogramme des Systems sind auch von Blondeau et al. /92/, Plieth et al. /93/ und Benner et al. /94/ veröffentlicht worden. Nur das von Plieth et al. gezeigte weicht durch eine gestrecktere Form von den anderen ab.
Eine bei z.B. -1,0 V in den Elektrolyten eingebrachte und bei dieser Spannung gehaltene Elektrode zeigt ein Spektrum wie Abb. 4 (oben) im Anhang 1: Alle Strukturen können dem Elektrolyten zugeordnet werden.

Nach einer sog. Aktivierung der Oberfläche (siehe unten) erhält man ein Spektrum wie in Anahng 1, Agg. 4 (unten) mit einer starken Cyanid-Streckschwingung von adsorbiertem CN, weitere Struktueren bei < 350 $cm^{-1}$ und einen strukturlosen Untergrund.
Dieses Spektrum ist vom Elektrodenpotential abhängig (Abb. 2):

1. Die Frequenz der Cyanid-Streckschwingung verschiebt sich im Bereich zwischen -1,3 V und -0,6 V linear mit knapp 30 $cm^{-1}$/V /84, 95-97/. Dies gilt auch für die Mode bei 240 $cm^{-1}$ (Koetz, Yeager /84/).
2. Oberhalb von -0,6 V knickt die Richtung der Frequenzänderung wieder ab /84, 95/ (Abb. 3).
3. Bei ca. -0,2 V steigt die Frequenz sprunghaft auf ca. 2140 $cm^{-1}$ an /98, 94/.
4. Bei Veränderung der Spannung im kathodischen Bereich durchläuft die Intensität der Streckschwingung ein Maximum /52/ (Anhang 2), /88/.

Es konnte nachgewiesen werden, daß das Wesentliche an einer Aktivierung die Veränderung der Oberflächentopographie durch Reduktion von Silber ist (/91/, Anhang 1). Die erforderlichen Silbermengen entsprechen einigen $mC/cm^2$, die innerhalb weniger Sekunden reduziert werden müssen.
Die beobachtete Frequenz der Cyanid-Streckschwingung wurde mit der von Silber-Cyanid-Komplexen in Lösung verglichen (Abb. 6 des Anhang 1) und geschlossen, daß Cyanid auf einer SERS-aktiven Oberfläche in Form eines $Ag(CN)_3$-Komplexes vorliegt (Abb. 7 des Anhang 1).
Die Zulässigkeit des Vergleichs der Frequenzen von adsorbiertem Cyanid mit CN in Komplexen wird auch dadurch bestätigt, daß bei sehr positiven Spannungen auch eine Linie mit

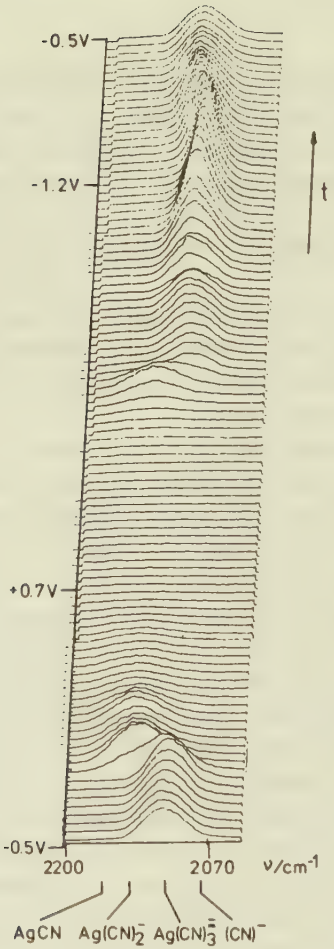



Abb. 2: Messung in 0,1 M $Na_2SO_4$; 0,01 M KCN; 0,01 M $KAg(CN)_2$, dU/dt = 50 mV/s. Anregung: 514,5 nm.

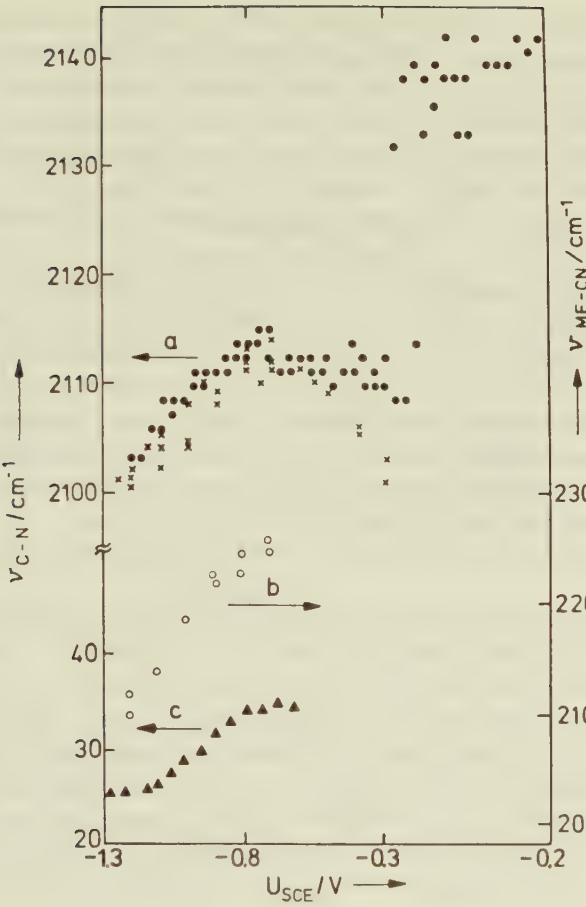



Abb. 3: Frequenz der CN-Schwingungen und der Breiten als Funktion der Spannung. a: CN-Streckschwingung, b: Ag-CN-Schwingung, c: Breite der Streckschwingung. ●, ▲ : eigene Ergebnisse (dU/dt = 50 mV/s), x,o: Kötz und Yeager /84/.

der Frequenz von kristallinem AgCN (2165 $cm^{-1}$) beobachtet wird (Benner et al. /94/, Billmann et al. /91/) und daß die bei U > -0,2 V beobachtete Frequenz identisch mit der des $Ag(CN)_2^-$-Komplexes ist. Ein $Ag(CN)_4$-Oberflächenkomplex ist meines Wissens an Silber noch nicht postuliert worden, jedoch an Kupfer (Benner et al. /99/).
Diesem Modell sind andere Vorstellungen entgegengesetzt worden:

1. Es liegt grundsätzlich ein $Ag(CN)_2$-Oberflächenkomplex vor (Fleischmann et al. /96/), auch für U < -0,2 V. Diese Autoren äußern sich jedoch nicht über das Auftreten des Frequenzsprunges. Als Argument benutzen sie einen Vergleich der niederenergetischen Moden mit denen von kristallinem $KAg(CN)_2$. Zusätzlich beobachten sie an einer Elektrode in 0,5 M KCN-Elektrolyten bei U < -1,2 V eine weitere Oberflächenspezies mit einer Frequenz von 1995 $cm^{-1}$, die einem Komplex mit neutralem Silberzentralatom zugeordnet wird.

2. Der Frequenzsprung rührt von einer Konfigurationsänderung her: Das Cyanid-Ion geht von einer Top- zu einer Brückenposition über /98/. Rechnungen zeigen für diesen Fall eine Frequenzänderung von 50 $cm^{-1}$ in der "richtigen Richtung": Je negativer die Elektrode, desto größer die Tendenz des negativen Cyanid-Ions, von der Elektrode fortzurücken, also in eine Top-Position zu wechseln. Anderson et al. /95/ rechnen aus der Frequenzverschiebung im Bereich zwischen -1,3 V und -0,6 V das Vorliegen von Cyanid in Top-Position aus.

3. Meines Wissens ist in der Literatur für den Fall des CN noch nicht diskutiert worden, ob nicht im gesamten untersuchten Spannungsbereich zwei verschiedene Cyanid-Ober-

flächenkomplexe mit unterschiedlicher Schwingungsfrequenz nebeneinander existieren. Die Frequenzverschiebung mit der Spannung erklärt sich dann durch eine Änderung des Konzentrationsverhätlnisses der beiden Spezies auf der Oberfläche. Für das System Pyridin auf Silber ist dies bei Kolotyrkin /71/ näher erörtert.

Bei der Diskussion der Spannungsabhängigkeit kann man Informationen über die elektronische Struktur des Cyanid-Ions und deren Änderung bei Bindung an Metallionen heranziehen. Dabei ist es hilfreich, auch Arbeiten über CO zum Vergleich zu berücksichtigen, da Cyanid und CO isoelektronisch sind.

Die energetische Abfolge der Orbitale ist gesichert (Abb. 4). Dabei ist das 5σ-Orbital für die Bindung an das Metall verantwortlich, überlappt also mit einem Orbital des Metallions,

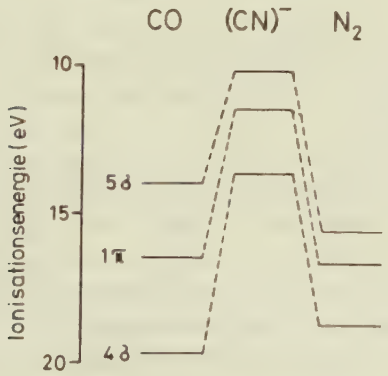



Abb. 4: Lage der wichtigsten Orbitale in den isoelektronischen Gruppen CO, CN, $N_2$ /100/.

und dadurch verringert sich die Ladungsdichte innerhalb der Cyanidgruppe. Dadurch wird die Bindung zwischen C und N gestärkt, da dieses Orbital in Bezug auf die C-N Bindung antibindenden Charakter hat.
Andererseits ist bekannt, daß eine gewisse Ladung vom Metallion auf die Cyanidgruppe in das $2\pi^*$-Orbital zurückfließt ("back-donation") /88/ und dadurch die Frequenz erniedrigt wird. Es liegen also zwei gegenläufige Effekte vor. Dabei hat die Verringerung der Elektronendichte in $5\sigma$ beim Cyanid mehr Einfluß auf die Schwingungsfrequenz als "back-donation", wie man an der Frequenzerhöhung bei Bindung an ein Metallion sieht. Sie liegt bei freiem Cyanid bei 2070 $cm^{-1}$, bei Silber-Verbindungen zwischen 2090 $cm^{-1}$ und 2170 $cm^{-1}$. Diese Verbindungen (Komplexe) unterscheiden sich durch die Anzahl der Cyanidgruppen pro Silberion. Man kann an ihnen den Einfluß abnehmender positiver Ladung des Silberions auf die Frequenz sehen:
$\nu(AgCN) > \nu(Ag(CN)_2) > \nu(Ag(CN)_3) > \nu(Ag(CN)_4) > \nu(CN)$.
Mit zunehmender Anzahl von Liganden nimmt der statische Ladungsübertrag aus dem $5\sigma$ und in das $2\pi^*$ immer mehr ab.
Abb. 5b zeigt Ergebnisse von Rechnungen von Anderson et al. /95/ für einen Ag-CN-Kluster. Dabei ist für die folgenden Überlegung besonders die Aufspaltung des $5\sigma$ Orbitals bei Bindung an den Kluster bemerkenswert. Zum Vergleich sind in Abb. 5a Ergebnisse von Rosen et al. /101/ für einen $Ni_5CO$ Kluster dargestellt, die ebenfalls zeigen, daß zwei Orbitale mit $5\sigma$ Charakter auftreten, eines bindend und eines antibindend in Bezug auf die Streckschwingung.
Ersetzt man den Kluster durch eine Oberfläche, so kommt man

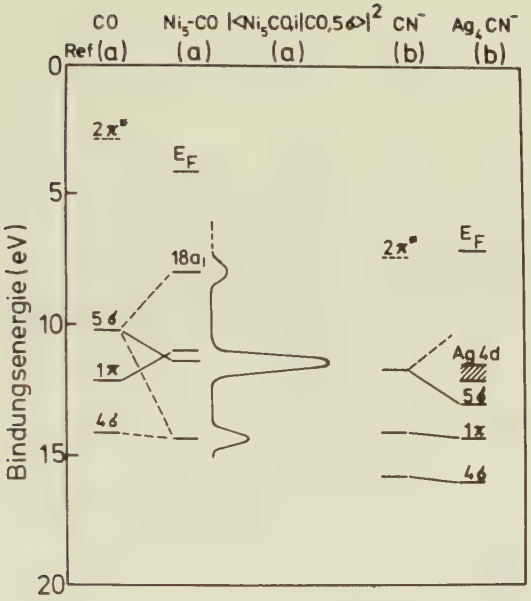



Abb. 5: Ergebnisse von Rechnungen für einen $Ni_5CO$-Kluster /101/, für freies und adsorbiertes Cyanid /95/.

qualitativ zu dem Bild in Abb. 6, in dem die Orbitale zu Newns-Anderson Resonanzen verbreitert sind. Quantitative Informationen fehlen allerdings.

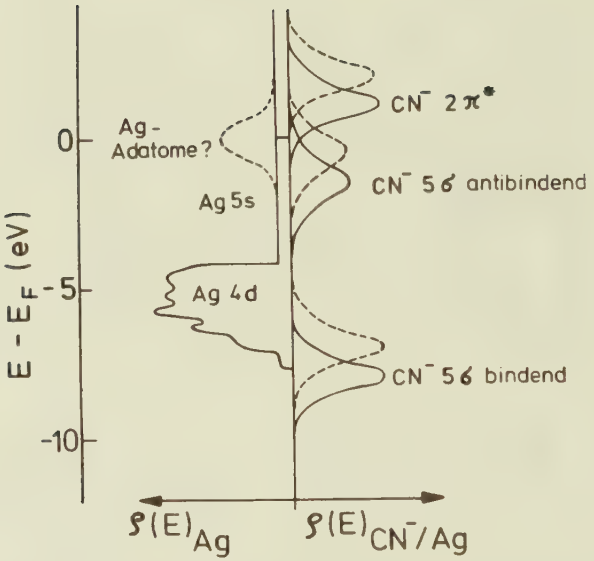



Abb. 6: Modell der relativen Lage der relevanten Orbitale und Bänder bei der CN-Adsorption für zwei verschiedene Spannungen $U_2 > U_1$ ($U_2$ gestrichelt).

# 3. Versuchsaufbau

## 3.1 Optischer Teil

Die Streugeometrie ist die gleiche wie in meiner Diplomarbeit /38/, und ist in Abb. 7 nochmals dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß von oben betrachtet der Strahlengang vor dem kleinen Umlenkspiegel und hinter den großen einen rechten Winkel bildet. Im Gegensatz zur Diplomarbeit wurde ein Canon Photoobjektiv 1 : 1,2/85 mm verwendet.

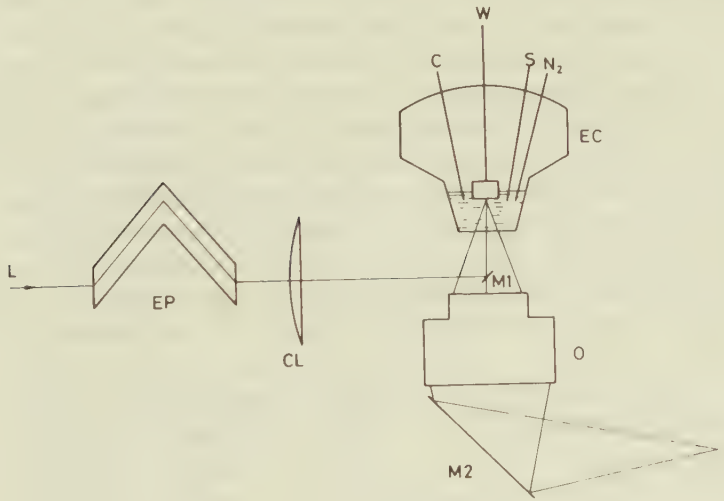



Abb. 7: Streugeometrie der Ramanexperimente.
L: Laser, EP: Fresnel-Prisma, CL: Zylinderlinse, M1, M2: Umlenkspiegel, EC: elektrochemische Zelle, W: Arbeitselektrode, C: Gegenelektrode, S: Referenzelektrode, $N_2$: Stickstoffspülung, O: Objektiv.

Ramanspektren wurden an zwei verschiedenen Meßplätzen aufgenommen: Der eine bestand aus einem konventionellen Spex-Doppelmonochromator und die Spektren wurden mit einer Photonenzählkette auf einem x-t-Schreiber oder einem Vielkanalanalysator registriert. Es wurde ein GaAs (RCA 32034-02) Photomultiplier benutzt. Dieser Meßplatz wurde bereits in der Diplomarbeit /38/ beschrieben. Der andere Meßplatz, der allerdings noch nicht bei allen Messungen zur Verfügung stand, besaß eine Diodenarraykamera (Reticon) mit Kanalplatten-Bildverstärker, Firma B&M Spektronik.
Diese Kamera wurde mit einem Peltierkühler auf ca. $-15^{o}C$ gekühlt, wodurch der Dunkelstrom sehr stark zurückging. Merkwürdigerweise änderte sich am Rauschen fast nichts. Um dies quantitativ zu erfassen, wurden zwei unmittelbar nacheinander aufgenommene Dunkelspektren subtrahiert, so daß sich der sogenannte "fixed pattern noise" heraushob, also der Einfluß von herstellungsbedingten Toleranzen zwischen den einzelnen Kanälen. Von den so erhaltenen Dunkelspektren wurde die Standardabweichung als Maß für das Rauschen bestimmt (die ersten beiden Kanäle wurden nicht berücksichtigt, da ihr Verhalten immer stark von dem der anderen abwich). Die Standardabweichung verringerte sich beim Abkühlen nicht; sie wurde eher größer (Tab. 2). Die Hauptkomponente des Rauschens dieser Kamera war also kein Photonenrauschen, das aus dem Dunkelstrom herrührte. Kühlung war

| | $t=25^{o}C$ | $t=-17^{o}C$ |
|---|---|---|
| 50 Akkumulationen à 40 ms | 36,6 | 40,7 |
| 1 Akkumulation, 2s | 22,8 | 33,9 |
| Dunkelsignal (counts/s) | 7500 | 250 |

Tab. 2: Rauschverhalten der Diodenarray-Kamera. Standardabweichung des Inhalts der Kanäle nach Differenzbildung zweier Dunkelspektren. Anzahl der Akkumulationen bezieht sich auf ein Dunkelspektrum.

dennoch nötig, da sonst Integrationszeiten > 1s wegen des hohen Dunkelsignals nicht möglich gewesen wären. Berücksichtigt man, daß der A-D-Wandler eine Auflösung von 14 bit hatte, also bei ca- 16.000 counts "überlief", so erhält man einen relativ kleinen dynamischen Bereich (bei 4s Integrationszeit laut Tab. 2: 16.000/33 = 500/1). Ein Vergleich der beiden Meßplätze ergab, daß man bei gleicher Laserleistung und Probe ähnliche Zählraten bekam. Wegen des schlechteren Rauschverhaltens der Diodenarraykamera ging aber ein großer Teil des Multiplexvorteils verloren. Als Ursache für diese unbefriedigende Eigenschaft des benutzten OMA kann ich nur schlechte Verstärker vermuten.
Da bei den Experimenten zum Frequenzsprung (Kap. 4.4.2) relativ schnelle Vorgänge (t < 1s) beobachtet werden sollten, wurde die Nachleuchtzeit der Kamera getestet. Diodenarrays selbst haben zwar kein Nachleuchten, da bei ihnen im Gegensatz zum Vidicon die gesamte Information in einem Zyklus ausgelesen wird, aber der Bildverstärker beinhaltet eine Phosphorschicht. Um das Zeitverhalten der Kamera zu testen, wurde eine Leuchtdiode vor dem Eintrittsspalt in Abständen von 1s ein- und ausgeschaltet. Es kann davon ausgegangen werden, daß ihre Anstiegs- und Abklingzeiten vernachlässigbar sind. Es wurden 50 Spektren pro Sekunde aufgenommen und der Mittelwert aus etwa 100 beleuchteten Kanälen bestimmt. Das Verhalten der Kamera zeigt Abb. 8. Bei Integrationszeiten < 1s muß also berücksichtigt werden, daß durch Nachleuchten noch Intensität in bereits verschwundenen Linien vorgetäuscht werden kann.
Diese Kamera wurde an einem DL 203 Spektrometer von Instruments S.A. benutzt. Der Abstand zwischen Probe und Eintrittsspalt wurde der im Vergleich zum Spex Doppelmonochromator höheren Lichtstärke angepaßt. Das Spektrometer bestand aus einer "subtraktiven", d.h. nicht dispergierenden, Doppelmonochromatorstufe mit 1200 L/mm und einer dispergierenden

Abb. 8: Anstiegs- und Abklingverhalten der OMA-Kamera bei Beleuchtung mit einer Leuchtdiode.

Einfachmonochromatorstufe mit 1800 L/mm. Die erste Stufe hatte die Aufgabe, aus dem Spektrum einen Bandpass herauszufiltern und den Rest des Lichts nicht zum dispergierenden Teil durchzulassen. Damit wurde das Streulicht vermindert, das in der zweiten Stufe wegen der, verglichen mit der Ramanintensität, sehr starken Rayleighintensität Messungen sonst unmöglich macht.
Die zweite Stufe benutzte ein ebenes Gitter und bildet das Spektrum mittels Photoobjektiven auf den Detektor ab.

Die Dimensionen des Diodenarrays (25 µm/Diode, Gesamtlänge 12,5 mm) liegen fest. Um die Auflösung und gleichzeitig den abgebildeten spektralen Bereich variieren zu können, standen drei Objektive unterschiedlicher Brennweite zur Verfügung (Tab. 3).
An dieser zweiten Stufe lag auch die oben erwähnte Einschränkung der Verwendbarkeit: Die Dispersion des ursprünglich verwendeten Gitters (2400 L/mm) war so hoch, daß bei Anregung mit rotem Licht die Ramanspektren außerhalb des mechanischen Einstellbereiches lagen. Der OMA wurde zunächst also nur benutzt, um bei blauer bis gelber Anregung die Verläßlichkeit dieser Prozedur zu testen. Nach Einbau neuer Gitter (1800 L/mm) wurden die Messungen nur noch mit dem OMA durchgeführt.
Die Auflösung ist etwas schlechter als ein Kanal, d.h. als eine Diode, da der Bildverstärker ein Übersprechen zwischen den Kanälen hervorruft. Bei optimaler Einstellung ist eine Linienbreite (fwhm) von zwei Kanälen erreichbar.
Die in Tab. 3 angegebenen Größen sind natürlich wellenlängenabhängig. Dies macht sich besonders bei Messungen mit f = 50 mm bemerkbar: Die Dispersion ist nicht über das ganze Spektrum konstant, d.h. die Zuordnung der Wellenlängen zu Kanälen kann nicht mehr über eine lineare Regression durch-

| | ca. 480 nm | | ca. 690 nm | |
|---|---|---|---|---|
| Objektiv brennweite (mm) | Dispersion (nm/Kanal) | spektraler Bereich $cm^{-1}$ | Dispersion (nm/Kanal) | spektraler Bereich $cm^{-1}$ |
| 50 | -0.244 | 5380 | -0.225 | 2280 |
| 135 | -0.104 | 2230 | -0.095 | 1000 |
| 300 | -0.045 | 890 | 0.042 | 514 |

Tab. 3: Dispersion und freier spektraler Bereich des OMA-Meßplatzes.

geführt werden. Bei den beiden anderen Objektiven bleibt dieser Fehler < 0,1 nm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Auflösung. Es wurde deshalb bei der Zuordnung der Frequenzen eine lineare Regression durchgeführt. Messungen mit f = 50 mm wurden nicht zur Frequenzbestimmung benutzt.
Die Dispersion ist genau genug bestimmbar, um Aussagen über Frequenzverschiebungen machen zu können.
Die Bestimmung der Linienlagen wurde teilweise mit einem Gaussfit durchgeführt und dann stichprobenartig "von Hand" kontrolliert. Ein Gaussfit wurde gewählt, da er leicht programmierbar ist und die Linienform kein Lorentzprofil ist /57/.
Zur Anregung der Ramanspektren wurden ein Krypton- und ein Argon-Ionenlaser benutzt. Da für den Krypton-Laser kein zweites kommerzielles Plasmafilter der Firma Anaspec zur Verfügung stand, enthielt der Strahlengang zwischen Krypton-Laser und Probe eine andere Anordnung zur Unterdrückung des Plasmalichts. Als dispergierendes Element wurde ein Pellin-Broca-Prisma verwendet, das den Strahl zunächst nach oben umlenkte (Abb. 9). Um die Reflexionsverluste an den brechenden Flächen klein zu halten, mußte der Strahl durch das Prisma nach oben (und nicht seitwärts) abgelenkt werden, da der Laserstrahl vertikal polarisiert ist. Die Plasmalinien wurden mit einer Spaltanordnung herausgefiltert. Wesentlich zur guten Plasmalichtunterdrückung ist eine Blende hinter dem Ausgang des Lasers, die einen Teil des in einem recht großen Volumen entstehenden Plasmalichts abfängt. Das Plasmalicht kann noch weiter abgeschwächt werden, wenn man ausnutzt, daß SERS-Signale depolarisiert sind: Man benutzt einen Analysator vor dem Monochromator, der senkrecht zur Polarisationsrichtung des elastisch gestreuten Lichts orientiert ist, oder man nutzt die polarisierende Wirkung des Monochromators aus, die durch die von der Polarisation abhängige Gittereffizienz bewirkt wird. Dadurch werden auch

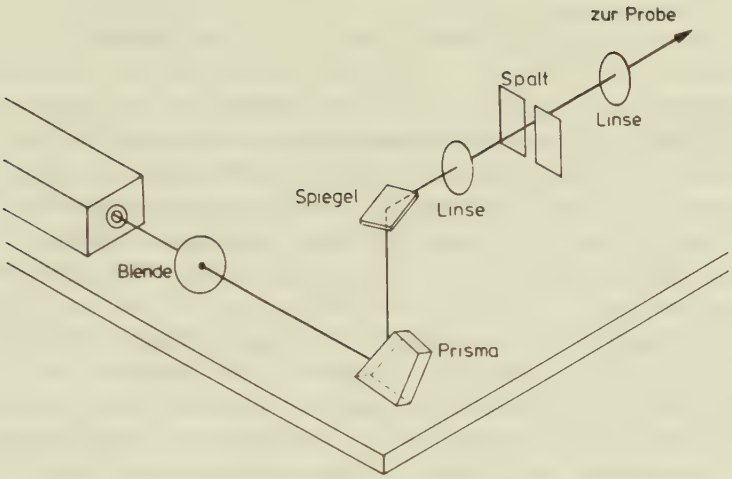



Abb. 9: Strahlengang zur Ausfilterung der Plasmalinien.

polarisierte Ramanlinien aus der Lösung geschwächt, z.B. $A_1$-Moden von Pyridin.
Um den Meßaufwand in Grenzen zu halten, wurden nur 5 Laserlinien benutzt (457,9 nm, 514,5 nm, 568,2 nm, 647,1 nm und 676,4 nm). Unterhalb von 540 nm hätten zwar noch einige Laserlinien zur Verfügung gestanden, zwischen der gelben und roten Kryptonlinie wäre jedoch eine Lücke geblieben. Die Laserleistung auf der Probe lag zwischen 10 und 50 mW.

Der Kryptonlaser hat zwar noch Linien bei 740 nm, jedoch stand der erforderliche Spiegelsatz nicht zur Verfügung. Außerdem wäre das Spektrometer nicht in den erforderlichen Wellenlängenbereich einstellbar und die Empfindlichkeit des Detektors sowie die Gittereffizienz nicht ausreichend gewesen.

## 3.2 Elektrochemischer Teil

Es wurde bei allen Experimenten eine übliche Drei-Elektrodenanordnung mit einem PAR-Potentiostaten benutzt. Bis auf die in Kap. 4.2 beschriebenen Experimente wurde die gleiche elektrochemische Zelle wie in meiner Diplomarbeit /38/ benutzt (Abb. 7), es wurde also mit einer von oben in den Elektrolyten tauchenden Elektrode mit horizontaler Oberfläche gearbeitet.
Die Probe war in einem Teflonhalter eingepreßt und wurde mit einem von oben angedrückten Silberdraht kontaktiert.
Die Probe wurde vor jedem Experiment mechanisch poliert, in einer Mischung aus $H_2O_2$ und $NH_4OH$ geätzt und anschließend sorgfältig mit Wasser abgespült. Die Probe wurde dann in der Zelle angebracht und die Zelle selbst vor Einfüllen des Elektrolyten mit Stickstoff gespült. Die Lösung wurde unter potentiostatischer Kontrolle eingefüllt und bei Stickstoffspülung wurde ca. 15 Min. gewartet, bis der Strom auf 10 bis 20 $\mu A/cm^2$ zurückgegangen war. Bei einigen Experimenten wurde bereits sauerstofffreier Elektrolyt eingefüllt.
Es wurden bidestilliertes Wasser und p.a. Chemikalien verwendet. Die Glasgefäße wurden mit Chromschwefelsäure und Natronlauge gereinigt und zwischen den Experimenten mit destilliertem Wasser gefüllt aufbewahrt.
Bei fast allen Experimenten wurde eine gesättigte Kalomelelektrode als Referenz benutzt; nur bei einigen wenigen Versuchen wurde eine $Hg/HgSO_4$-Elektrode verwendet, die jedoch mangels Schliff nur schwer abgedichtet werden konnte, so daß die Elektrolytbrücke nach einiger Zeit leerlief.

Zu den Angaben über die Aktivierung, die in Kap. 4.1 und 4.2.1 gegeben werden, sollte ich noch eine Vorbemerkung machen. Die Stärke der Aktivierung und die Laserleistung während der Aktivierung waren bei verschiedenen Messungen nicht identisch. Meine Beobachtungen bestätigen zwar, daß beides einen starken Einfluß auf die Intensität des Spektrums hat (Barz et al. /102/, Macomber et al. /19/, Chen et al. /103/), jedoch konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß auf die untersuchten Parameter festgestellt werden. Für die Spannungsabhängigkeit wird dies auch von Owen et al. /104/ bestätigt. Die Aktivierung unter Laserbestrahlung absolut vergleichbar zu halten, ist meines Erachtens unmöglich, da die Auswirkungen verschiedener Anregungswellenlängen auf die photochemische Reduktion von Silber während der Aktivierung nicht quantitativ bekannt sind. Trotzdem wollte ich den Laserstrahl während der Aktivierung nicht abdecken, um nicht auf die höhere Intensität verzichten zu müssen. Zum Ausgleich wollte ich auch nicht die Aktivierungsdauer verlängern, da ich dies wegen der Löslichkeit einiger Reaktionsprodukte, z.B. Silbersulfat, nicht für empfehlenswert halte.

Für die in Kap. 4.2 beschriebenen Experimente wurde eine zylinderförmige elektrochemische Zelle (Abb. 10) benutzt, aber im Gegensatz zu den anderen Messungen auf die Stickstoffspülung verzichtet, da wegen der geringen Größe der Zelle ein zu großer Winkelbereich durch die Zuleitung abgedeckt worden wäre. Der Anschluß zur Referenzelektrode wurde über ein Stück elektrisch abgeschirmten Silikonschlauch hergestellt. Die Zelle bestand aus einem Glasrohr mit einem Teflondeckel. Der Kontakt zur Probe wurde mit einem Silberdraht hergestellt. Die Gegenelektrode war ein unten ring-

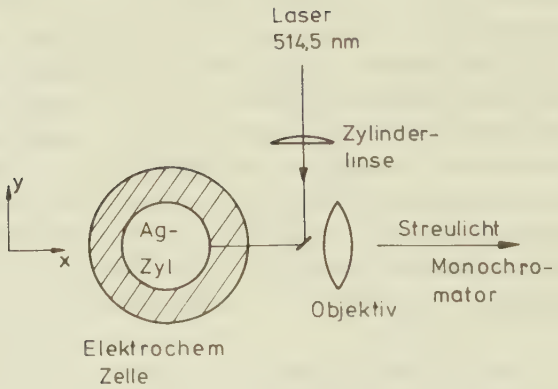



Abb. 10: Streugeometrie des Einkristallexperimentes.

förmig gebogener Platindraht, dessen vertikaler Teil mit einem Stück Silikonschlauch isoliert war, um eine gleichmäßige Stromdichteverteilung auf dem Zylindermantel zu ermöglichen. Die Zelle befand sich auf einem drehbaren Halter mit Winkelskala und so konnte über den vollen Bereich von 360 Grad die Winkelabhängigkeit der Ramanintensität gemessen werden. Die Zelle befand sich auf einem x-y-Tisch.

# 4. Experimente

## 4.1 Das System Ag/CO

Da Kohlenmonoxid vermutlich das am besten untersuchte Adsorbat auf Metallen ist, wurde versucht, CO auf Silber im Elektrolyten nachzuweisen. Dazu wurde CO durch eine 0.1 M $H_2SO_4$-Lösung geblasen und eine anodische Vorbehandlung durchgeführt. Bei -0.1 V konnte dann ein Signal bei ca. 1950 $cm^{-1}$ (Abb. 11) nachgewiesen werden. Abb. 11c, d zeigen, daß es

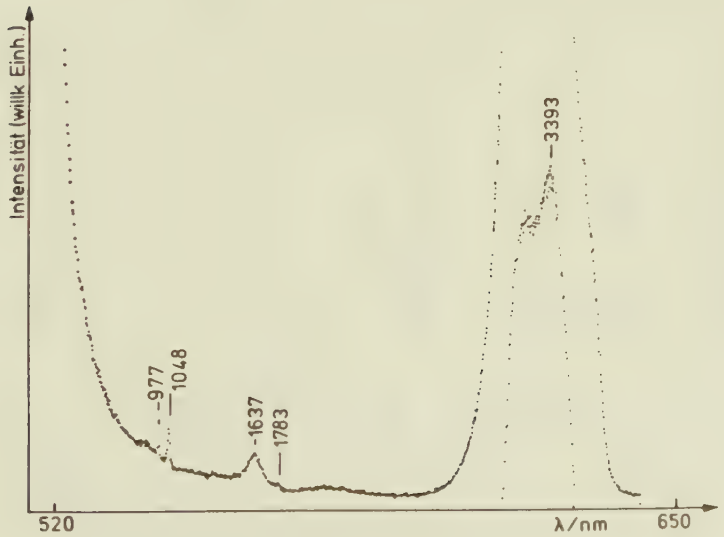



Abb. 11a

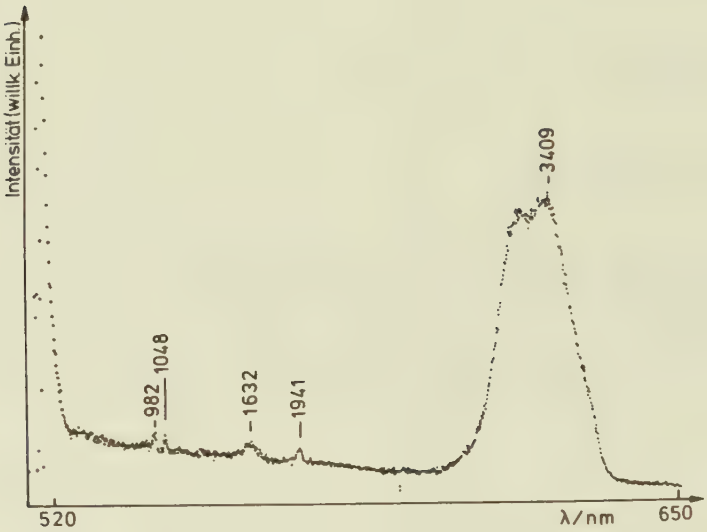



Abb. 11b

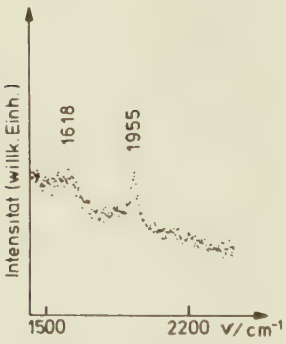



Abb. 11c

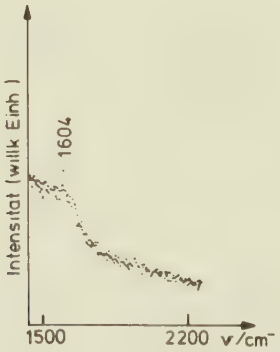



Abb. 11d

Abb. 11: Aktivierte Probe in 0,1 M $H_2SO_4$. a: $N_2$-Spülung, b: CO-Spülung durch den Elektrolyten. U = -0,1 V. c: wie b, d: U = +0,1 V. Anregung 514,5 nm.

sich tatsächlich um ein Oberflächensignal und nicht um ein Spektrum von gelöstem CO handelt: Eine Veränderung der Spannung um 0.2 V führt zum Verschwinden des Signals. Durch dieses Experiment ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein Reaktionsprodukt handelt. Da aber Abb. 11b gegenüber dem Lösungsspektrum nur eine Linie zeigt, ist dies eher unwahrscheinlich. Wegen der geringen Intensität (weniger als das $SO_4^{=}$-Lösungssignal) wurden diese Experimente nicht weiter verfolgt, sondern weitere Untersuchungen an dem zu CO isoelektronischen Cyanid-Ion durchgeführt.

## 4.2 Das Einkristallexperiment.

Bei den Experimenten an polykristallinen Elektroden /91/, Anhang 1/ war beobachtet worden, daß sich durch eine langsame lineare Veränderung der Spannung in kathodischer Richtung von -0,2 V aus, während der sich die Probe auflöst, das SERS-Signal von Cyanid vollständig "quenchen" läßt (Anhang 1, Abb. 2b). Als Hypothese wurde angenommen, daß den atomaren Defekten durch den langsamen Spannungsdurchlauf durch das Gleichgewichtspotential die Möglichkeit gegeben wird, auszuheilen. Da durch das Ätzen der Probe bei der Präparation vorzugsweise niedrigindizierte (d.h. atomar glatte) Flächen freiliegen, wurde versucht, diese Hypothese an einer Probe zu kontrollieren, die eine gewisse Menge ausheilbarer Störungen der atomaren Glätte aufweist.
Eine solche Probe ist z.B. ein Einkristall, der schräg zu einer niedrig indizierten Fläche geschnitten ist und dadurch reich an Stufen und Kinken ist, sofern diese Strukturen nicht zu makroskopischer Rauhigkeit zusammenlaufen (Abb. 12).

Um einen unmittelbaren Vergleich einer solchen Oberfläche mit einer atomar glatten zu haben, wurde eine von Kötz und Lewerenz /105/ und von Sass et al. /106/ beschriebene Anordnung gewählt: Es wurde die Mantelfläche eines zylinderförmigen Einkristalls untersucht (Abb. 13). Es wurden Ramanmessungen an drei verschiedenen Einkristallzylindern mit in (100)-, (110)- und (111)- orientierter Zylinderachse mit etwa 8 mm Durchmesser durchgeführt.
Um Vicinalflächen auf dem Zylindermantel zu erhalten, mußte auf das Ätzen bei der Präparation verzichtet werden. Stattdessen wurde die Probe in einer Lösung aus 0,35g AgCN, 0,37g KCN, 0,38g $K_2CO_3$ in 10 ml $H_2O$ (nach Furtak /90/) elektropoliert. Der Strom wurde so gewählt, daß sich eine bräunliche schimmernde Deckschicht ausbildete. Sie neigte

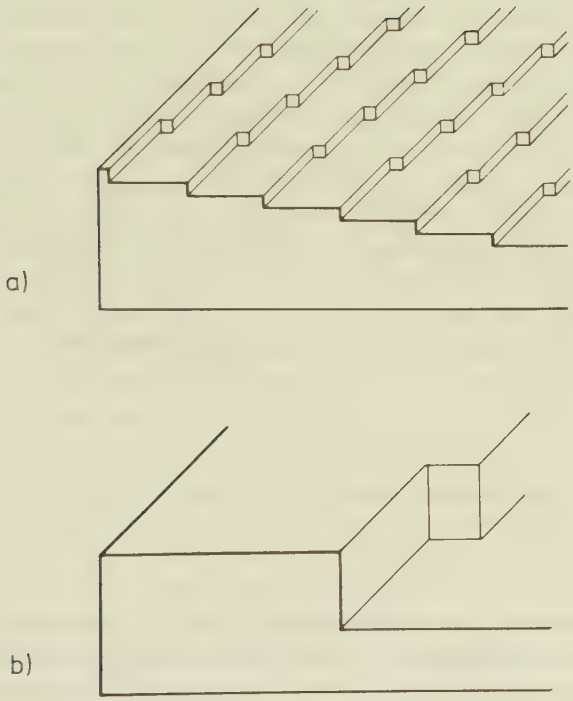



Abb. 12: Modell einer gestuften Oberfläche. a: Monoatomare Stufen, b: mikroskopische Stufen.

gelegentlich zu einem oszillatorischen Verhalten, d.h. sie brach für weniger als 1s zusammen, um sich sofort wieder auszubilden. Dies hatte jedoch keinen Einfluß auf das Polierergebnis. Die Deckschicht verschwand sofort nach Ausschalten des Stroms und die Probe wurde aus der Lösung herausgenommen. Sie spiegelte und Anisotropien wie nach dem Ätzen waren nicht sichtbar.
Es wurden auch Versuche mit einer chemischen Politur in einer sauren Chromoxidlösung gemacht /107/, die jedoch aus

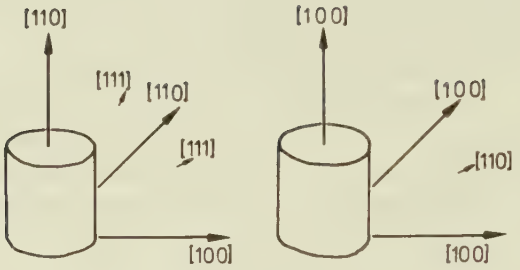



Abb. 13: Kristallographische Richtungen von Einkristallzylindern.

mir unbekannten Gründen schlechte Ergebnisse brachten: Die Deckschicht ließ sich manchmal nicht vollständig entfernen. Außerdem konnte an einer so polierten Probe durch Augerspektroskopie Chlor auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Chrom konnte zwar nicht gefunden werden, jedoch können auch geringste Mengen bestimmter Atome das SERS-Signal schwächen (Watanabe et al. /108/). Die Lösung, die zum Elektropolieren verwendet wurde, beinhaltete hingegen nur Substanzen, mit denen die Probe sowieso in Berührung kam.

Um definierte Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde die Probe im Elektrolyten von -0,8 V mit 10 mV/s nach +0,2 V und sofort mit 1 mV/s wieder zurückgefahren. Anschließend zeigten einige Stellen der Probe ein starkes Ramansignal von CN, andere nicht.

Stichprobenartig wurde kontrolliert, daß die Frequenz der Ramanlinien unabhängig vom Winkel war und daß das Spektro-

meter auf das Maximum der Linie eingestellt war. Die Intensitäten wurden alle 5 Grad gemessen. Da die Orientierung der Oberlfäche interessierte, die gerade spektroskopiert wurde, mußte dafür gesorgt werden, daß der Laserstrahl senkrecht auf die Oberfläche traf. Da der Kristall nicht ideal rund war, wurde die ganze Zelle senkrecht zum Laserstrahl verschoben (also in y-Richtung von Abb. 10), bis das Streulicht in der Spaltebene symmetrisch zum Spalt erschien. Außerdem wurde mit der Zelle durch Verschieben in x-Richtung fokussiert. Die auf diese Weise bestimmten Intensitäten wurden in einem Polardiagramm aufgetragen. Der Winkel wurde relativ zu einer willkürlichen Markierung auf der Probe gemessen; die Orientierung dieser Markierung zu den Kristallachsen wurde mittels einer Laue-Aufnahme bestimmt.

Ergebnisse solcher Messungen zeigen die Abb. 14 - 16. Die Intensität des Ramansignals in den Minima liegt unterhalb der Nachweisgrenze, d.h. das gemessene Signal ist nur Untergrund.

Gemeinsam ist allen (bis auf den (111)-Zylinder), daß die Intensität bei höher indizierten Flächen größer ist als bei niedrig indizierten (Tab. 4). Die Symmetrie der Probe ist gut in der Abfolge von Maxima und Minima zu erkennen. Daß die Diagramme die Symmetrie der Probe nicht perfekt wiedergeben, kann an Unzulänglichkeiten des Kristalls liegen, z.B. ist die Kristallachse gegen die Zylinderachse um einen kleinen Winkel geneigt.

Zur Bestimmung der makroskopischen Rauhigkeit wurde bei einigen Messungen gleichzeitig die reflektierte Intensität mitgemessen. Am Beispiel Ag(100) zeigt Abb. 17, daß Maxima des Ramansignals mit Minima der Reflexion zusammenfallen und umgekehrt.

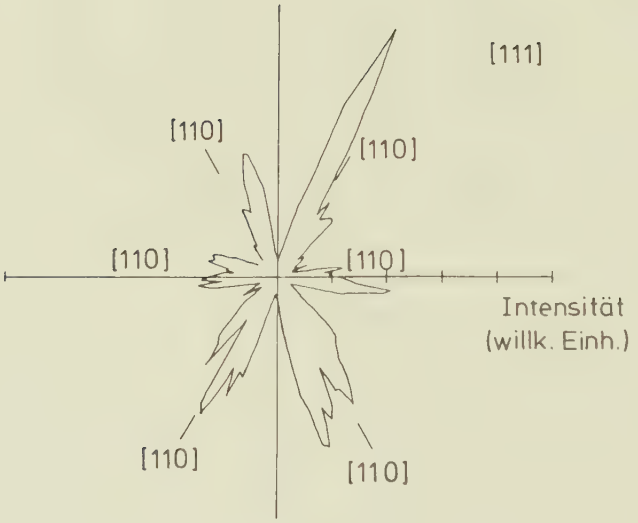



Abb. 14: Ramanintensitäten auf der Mantelfläche eines Ag(111)-Einkristallzylinders. (Polardiagramm). Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$; 0,01 M KCN. Anregung: 514,5 nm.

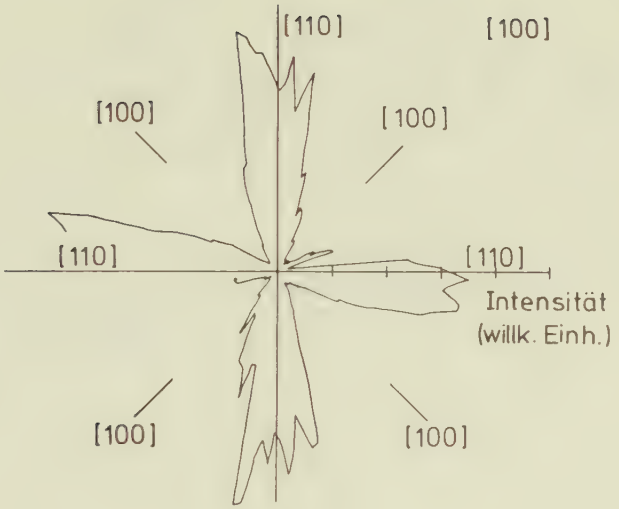



Abb. 15: Wie Abb. 14, jedoch für Ag(100).

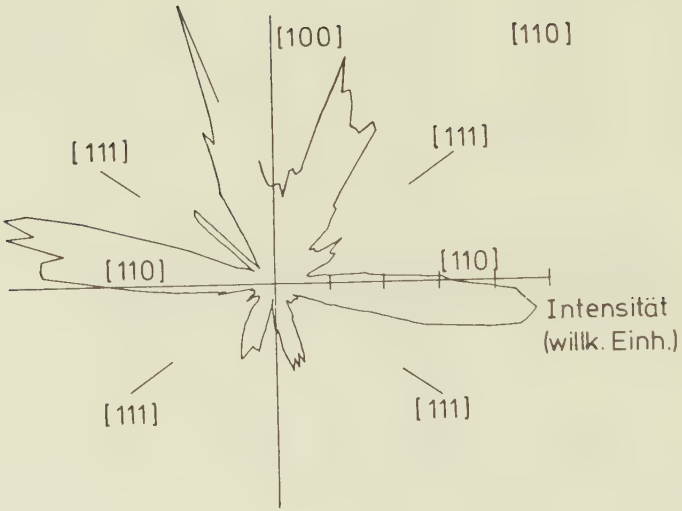



Abb. 16: Wie Abb. 14, jedoch für Ag(110).

| Zylinderachse | Maxima | Minima |
|---|---|---|
| (110) | (110) | (111),(100) |
| | zwischen (111) und (100) | |
| (100) | (110) | (100) |
| (111) | (110) | (211) |

Tab. 4: Lage der Intensitätsextrema auf der Mantelfläche von Einkristallzylindern.

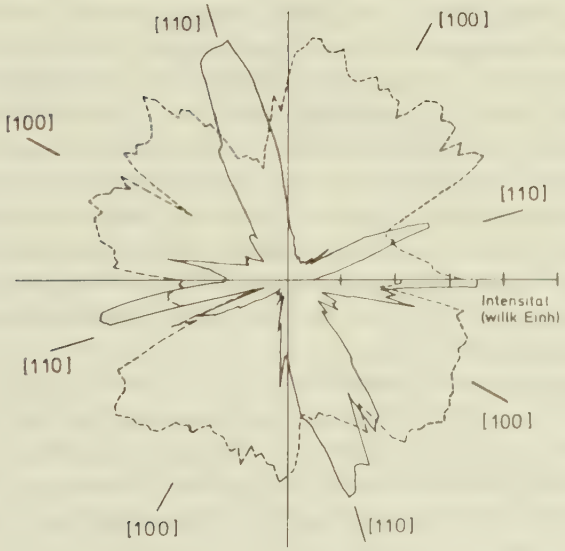



Abb. 17: Wie Abb. 15, jedoch auch reflektierte Intensität dargestellt (---).

## 4.3 Das System Ag/Pyridin

Wie in Kap. 2.2 erläutert, kann man durch Untersuchung der Spannungsabhängigkeit der Ramanintensität, besonders deren Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, Informationen über den chemischen Anteil von SERS gewinnen. Für solche Messungen eignet sich ein OMA-System besonders gut; es stand jedoch bei den ersten Messungen nicht bei allen Anregungswellenlängen zur Verfügung, so daß zunächst mit einem konventionellen Spektrometer gearbeitet werden mußte. Die interessierende Information war diejenige Spannung, bei der die Intensität maximal ist, und nicht die absolute Intensität. Deshalb konnte die Messung bei fester Spektrometereinstellung während eines Durchgangs durchgeführt werden. Die Messungen an den verschiedenen Ramanlinien wurden also jeweils mit einem Durchlauf und jeweils mit einer neu präparierten (also mechanisch polierten, geätzten und aktivierten) Probe durchgeführt, nachdem das Spektrometer vorher auf maximales Signal bei -0,6 V eingestellt worden war. Die näherliegende Methode hätte in der Aufnahme einzelner Spektren bei verschiedenen Spannungen bestanden. Da aber diese Prozedur erheblich länger als ein Durchlauf mit 50 mV/s gedauert hätte, wäre das Absinken der Intensität mit der Zeit (siehe Kap. 2.2) ein Problem für die Vergleichbarkeit der bei verschiedenen Spannungen aufgenommenen Spektren geworden.
Es wurde der aus der Literatur bekannte Standardelektrolyt aus 0,1 M KCl und 0,05 M Pyridin benutzt. Da nach den bisher bekannten Messungen (siehe Kap. 2.4.1) die Frequenzen der Pyridin-Linien nicht konstant sind, sondern sich mit dem Potential ändern, mußten die Spalte ausreichend weit geöffnet werden, damit durch solche Linienverschiebung keine

Intensitätsänderungen vorgetäuscht werden.
Als Vorbereitung der Messungen wurde zunächst der Elektrolyt mit Stickstoff gespült und ein stationärer Ruhestrom (ca. 10 µA) abgewartet. Dann wurde die Probe durch einen anodischen Spannungspuls von +0,28 V aktiviert. Die Dauer dieses Pulses betrug ca. 5s und wurde so gewählt, daß eine Schichtdicke der Elektrode oxidiert wurde, die einer Ladung von etwa 40 mC/cm$^2$ entspricht. Die Reduktion wurde dann bei dem Startpotential durchgeführt (-0,16 V bzw. -0,39 V bei KBr und KSCN-Elektrolyten (siehe unten)) und ca. 30 s abgewartet, bis der Reduktionsstrom zurückgegangen war und sich das SER- Signal entwickelt hatte.
Dann wurde ein einzelner, kathodischer Spannungsdurchlauf mit 50 mV/s gefahren, und dabei die eigentliche Messung der Intensität bzw. die Aufnahme der Spektren durchgeführt. Die Registrierung der Spektren wurde auch einige Sekunden über das Ende des Sweeps hinaus ausgedehnt, um Zeitabhängigkeiten zu beobachten.
Bei den OMA-Messungen wurden 20 bis 25 Spektren gefahren, so daß bei einem Durchlaufbereich von ca. 1 V die Spannungsauflösung bei ca. 50 mV liegt. Sie ist beim Natriumsulfat-Elektrolyten etwas schlechter, da dort ein größerer Scanbereich gewählt werden mußte.
Die gewählte Durchlaufgeschwindigkeit ist ein Kompromiß: Einerseits ist sie langsam genug, um auch mit einem Durchlauf ein ausreichendes Verhältnis Signal/Rauschen zu bekommen, andererseits ist sie nicht zu langsam, so daß Zeitabhängigkeiten das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussen.

Zur Variation des Parameters Photonenenergie wurden diese Messungen mit verschiedenen Laserwellenlängen durchgeführt.

Um eventuell auch Informationen über die Lage der Ramanbanden zu haben, wurde in der Regel bei jeder neuen Einstellung des Spektrometers ein Spektrum des Laser-Plasmas zum Kalibrieren aufgenommen.
Die Daten des OMA wurden zunächst auf zwei Arten ausgewertet:

- Höhe der Ramanlinie
- integrale Intensität der Ramanlinie.

In beiden Fällen wurde der Untergrund abgezogen. Beim ersten Verfahren wurde er graphisch, beim zweiten numerisch in der Umgebung der Ramanlinien bestimmt. Dies ist nötig, da der Untergrund zu einem wesentlichen Teil inelastisches Streulicht von der Probe ist /52, Anhang 2/ und ebenfalls eine deutliche Spannungsabhängigkeit zeigt. Bei den weiteren Messungen (d.h. anderer Elektrolyt als KCl) wurde i.a. nur noch die integrale Auswertung durchgeführt, da beide Methoden das gleiche Ergebnis brachten.
Typische, durch OMA-Messungen gewonnene Spektren zeigen Abb. 18 und 19, typische Spannungsabhängigkeiten der Intensität zeigt Abb. 20. Man erkennt deutlich, daß die Lage des Maximums von der Anregungswellenlänge abhängt. Bis auf einige Messungen (besonders 457,9 nm und 676,4 nm), bei denen die Datenpunkte deutlich streuen, kann man die Lage des Maximums verläßlich auf 10 - 20 mV genau bestimmen. Die Spannung, bei der dieses Maximum auftritt, wird im folgenden als $U_{max}$ bezeichnet und als Mittelwert aus in der Regel 3 - 5 Messungen ermittelt (je nach Intensität des Spektrums).
Es wurden weder die 1035 $cm^{-1}$ Linie noch der "Fleischmann-Peak" ausgewertet: Erstere wegen des fehlenden Maximums der Intensitätskurve (siehe z.B. Abb. 20a), letzterer wegen der schlechten Reproduzierbarkeit. Die Intensität dieser Linie

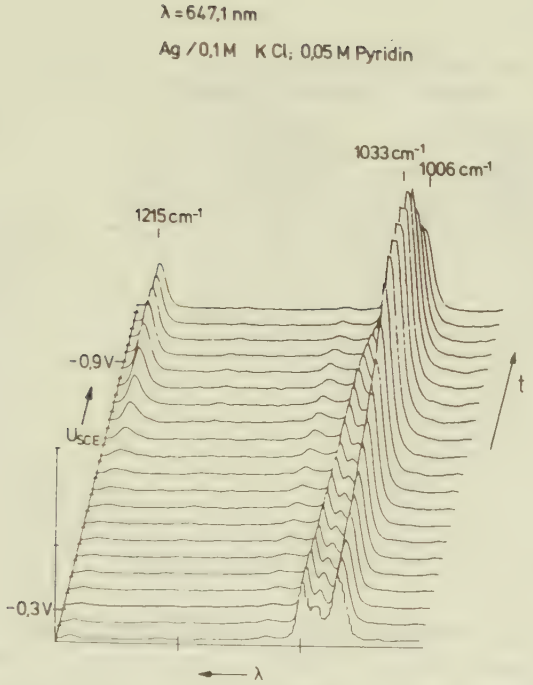



Abb. 18: Typischer Sweep. Elektrolyt: 0,1 M KCl; 0,05 M Pyridin. dU/dt = 50 mV/s. Anregung 647,1 nm.

hängt stark von den genauen Aktivierungsbedingungen ab /18/.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß auch nach Ende des Durchlaufs, also bei konstanter Spannung, die Intensität noch weiter abfällt, daß also die genaue Form der Meßkurve durch eine Zeitabhängigkeit beeinflußt wird.

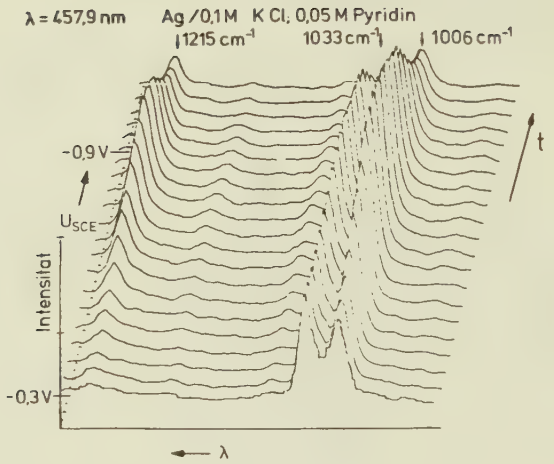



Abb. 19: Wie Abb. 18, Anregung jedoch 457,9 nm.

Trägt man nun $U_{max}$ gegen die Laserphotonenenergie auf, so erhält man Abbildungen wie z.B. Abb. 21, die in Kap. 5 diskutiert werden. Bei dieser Auftragung sollte man nicht vergessen, daß keine Anregungsprofile gemessen wurden (U = konst., $\hbar\omega_L$ = variabel), sondern Potentialprofile $\hbar\omega_L$ = konst., U = variabel). Zusammen mit einem gemessenen Anregungsprofil (Pockrand et al. /109/) kann man sich jedoch grob die Profile für andere Spannungen konstruieren. Sie verändern sich im Gegensatz zu den Ergebnissen von Marinyuk et al. /72/ mit der Spannung.
Da die bisherigen Experimente (siehe Kap. 2.4.1) darauf hindeuten, daß zusammen mit dem SERS-aktiven Pyridin auch Chlorid koadsorbiert ist, man also einen Py/Cl-Oberflächen-

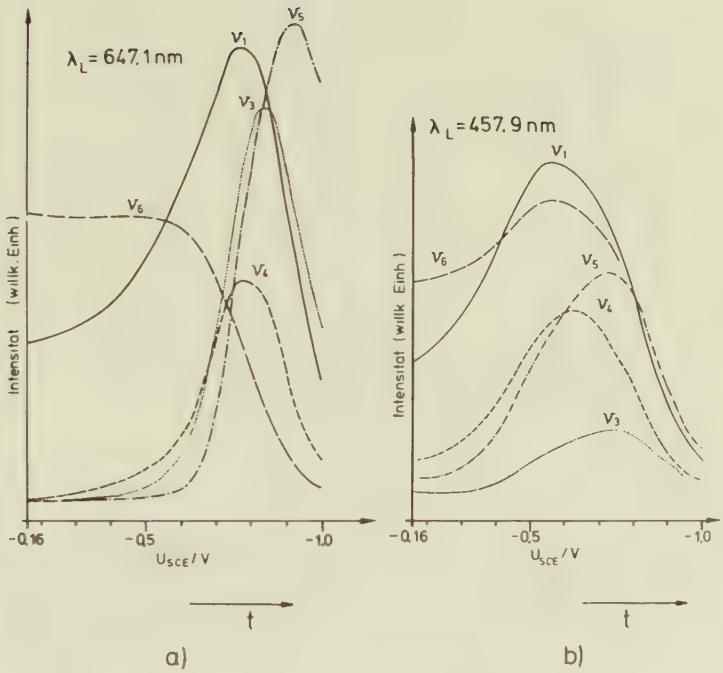



Abb. 20: Intensität verschiedener Ramanlinien von Pyridin als Funktion der Elektrodenspannung bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen. Elektrolyt: 0,1 M KCl; 0,05 M Pyridin. Bezeichnung der Frequenzen wie in Tabelle 1.

komplex untersucht, wurde kontrolliert, ob die Wahl des Gegenions einen Einfluß auf die Spannungsabhängigkeit hat. Abb. 22 - 25 zeigen die Ergebnisse der Experimente mit KSCN, $KPF_6$, $Na_2SO_4$ und KBr. Die aus den Meßpunkten durch lineare Regression ermittelten Geradensteigungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

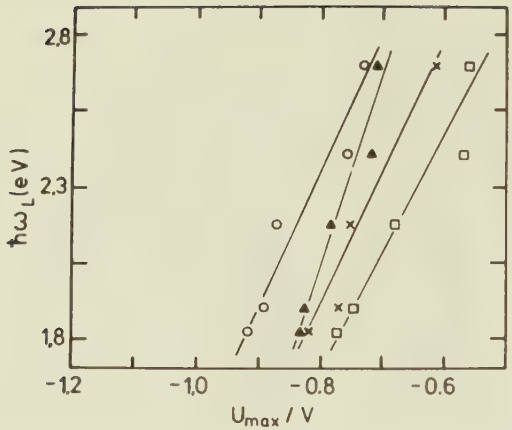



Abb. 21: Auftragung der Laserphotonenenergie gegen die Lage des Maximums der Intensitätskurven. Die Geraden wurden durch lineare Regression der Auftragung $U(h\omega_L)$ gerechnet. Elektrolyt: 0,1 M KCl, 0,05 M Pyridin. o: $\nu_5$; □: $\nu_1$; ▲: $\nu_3$; x: $\nu_4$.

Ein Vergleich der Auftragungen $h\omega_L(U_{max})$ zeigt, daß eine lineare Beziehung nur für Chlorid und Bromid gut erfüllt ist. Die Abweichungen für die anderen System erscheinen mir nicht signifikant: Zum einen waren die Signale bei den "Ausreißern" schwächer, was nicht bei allen Laserlinien durch eine Erhöhung der Laserintensität ausgeglichen werden konnte. Zum Teil konnte geringe Intensität durch Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen ausgeglichen werden.

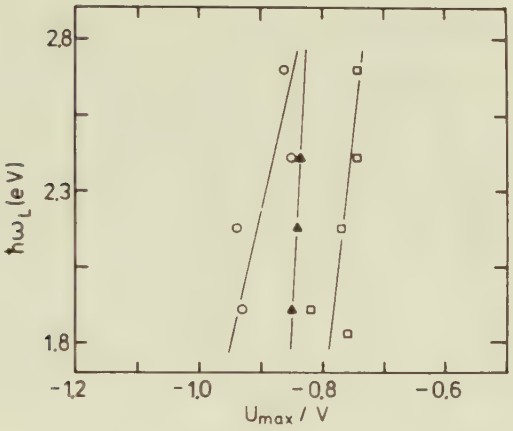



Abb. 22: wie Abb. 21, aber Elektrolyt: 0,1 M KSCN, 0,05 M Pyridin.

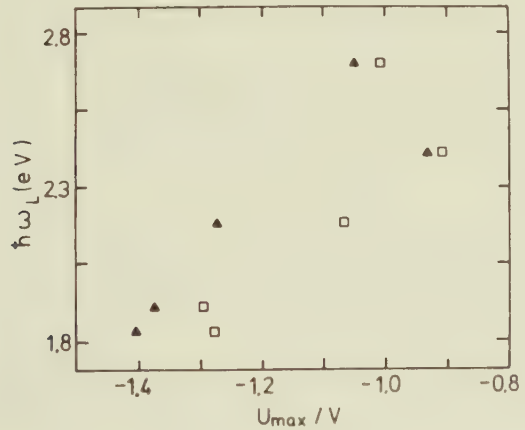



Abb. 23: wie Abb. 21, aber Elektrolyt: 0,1 M $KPF_6$, 0,05 M Pyridin.

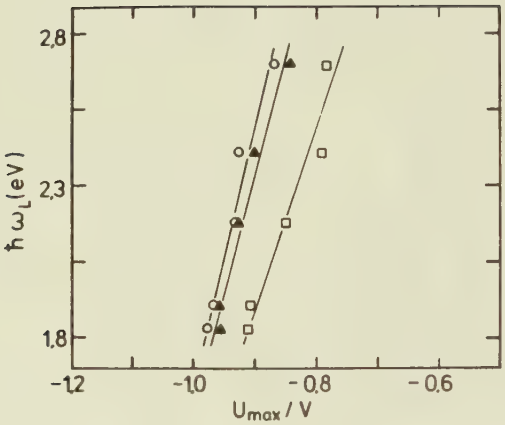



Abb. 24: wie Abb. 21, aber Elektrolyt: 0,1 M KBr, 0,05 M Pyridin.

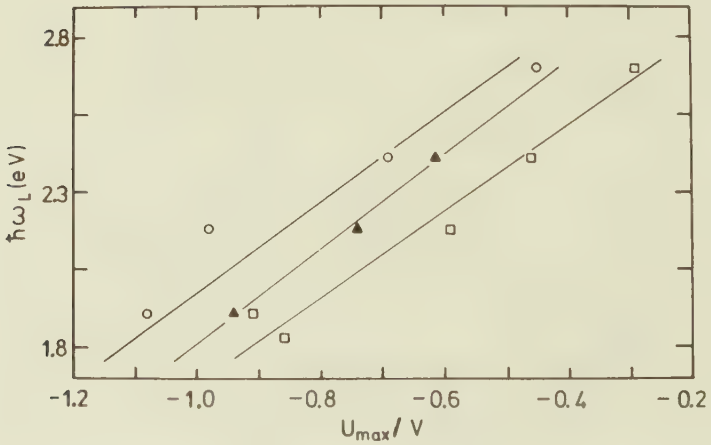



Abb. 25: wie Abb. 21, aber Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,05 M Pyridin.

| System (Gegenelektrolyt/ Adsorbat) | $\nu_3$ | $\nu_1$ | $\nu_5$ | $\nu_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4$/Py. | 1,52 | 1,39 | 1,44 | |
| $KPF_6$/Py. | 1,98 | 2,62 | 1,72 | |
| KCl/Py | 6,37 | 3,89 | 4,44 | 4,27 |
| KBr/Py. | 7,69 | 6,02 | 4,72 | |
| KSCN/Py. | 35,7 | 16,4 | 9,0 | |

---

| | C-N | | |
|---|---|---|---|
| dU/dt | 50 mV/s | 500 mV/s, kath. | 500 mV/s, anod. |
| $Na_2SO_4/CN^-$ | -4,57 | -2,83 | -3,12 |

Tab. 5: Zusammenfassung der Steigungen $d\,\hbar\omega_L/d\,U_{max}$ (eV/V). Die Steigungen wurden durch lineare Regression mit $U_{max}$ als fehlerbehafteter Größe ermittelt. Elektrolyt: 0,1 M Gegenion, 0,05 M Pyridin bzw. 0,01 M KCN.

Zum anderen stellte sich besonders bei Sulfat und $PF_6^-$-Elektrolyten eine wesentlich höhere Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen heraus, deren Herkunft unklar blieb. Abb. 26 zeigt eine solche "verunglückte" Messung. In solchen Fällen mußten Zelle und Probe sorgfältig mit Chromschwefelsäure und Natronlauge gereinigt werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Cl

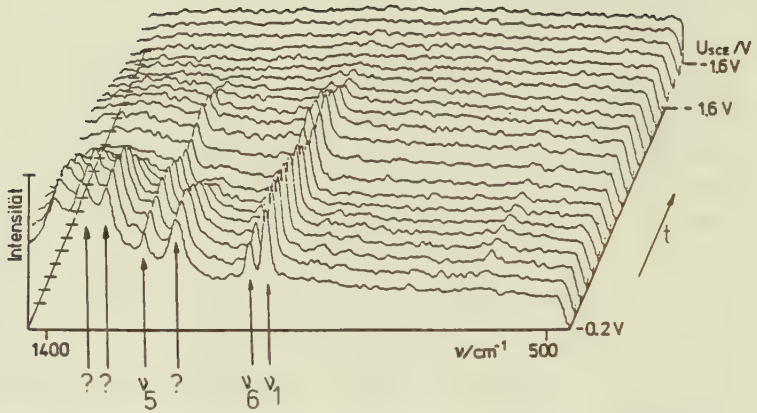



Abb. 26: Spektren mit von Verunreinigungen stammenden Linien. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,05 M Pyridin. Anregung: 457,9 nm.

$PF_6^-$ aus seinen Adsorptionsplätzen verdrängt: Abb. 27a zeigt bei -0,16 V kein Ramanspektrum von Pyridin mit $PF_6^-$ als Gegenion. Nach Zugabe einiger Natriumchloridkristalle und deren Auflösung bildete sich das Pyridinspektrum heraus, ohne daß irgendeine weitere Vorbehandlung erforderlich war. Der anschließende Scan zeigte "Cl-Verhalten" (Abb. 27b). Da die absolute Lage der Intensitätsmaxima für $PF_6^-$- und $Cl^-$-Elektrolyten stark unterschiedlich ist (die Meßpunkte für $PF_6^-$ liegen fast alle unterhalb von -1,0 V, die für Cl oberhalb von -0,9 V (vgl. Abb. 21 und 23)), halte ich es für möglich, daß auch geringe Mengen $Cl^-$, wie sie z.B. von der Kalomelelektrode in die Zelle gelangt sein konnten, das Meßergebnis verfälschen. (Die $Hg/HgSO_4$-Elektrode wurde aus

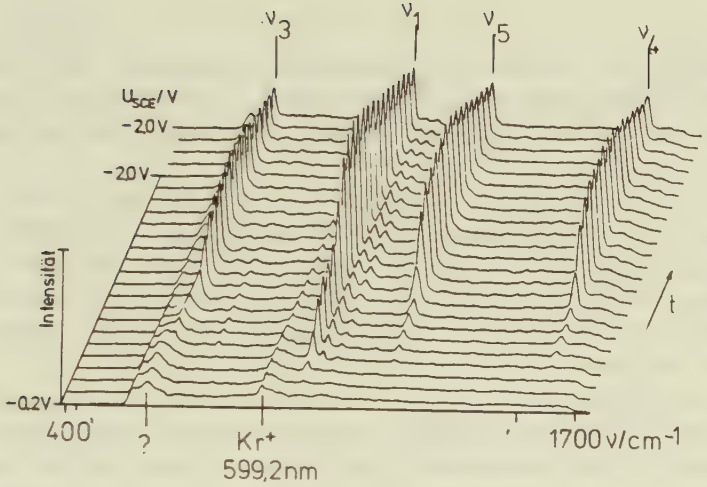



Abb. 27a

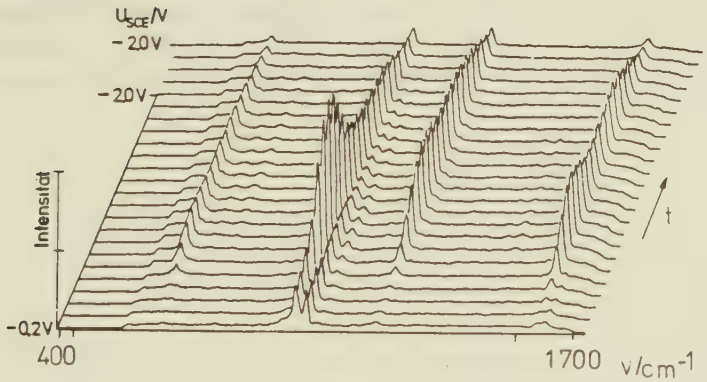



Abb. 27b

Abb. 27: Messung in 0,1 M $KPF_6$, 0,05 M Pyridin. a: vor, b: nach Zugabe einiger Milligramm NaCl. Aktivierung vor jedem Spektrum. Anregung: 568,2 nm.

praktischen Gründen nicht verwendet (siehe Kap. 3.2); das oben beschriebene mögliche Problem mit Kalomelelektroden stellte sich erst bei der Auswertung der Meßreihen heraus.)

Die Abweichungen der Punkte von 676,4 nm von der Geraden treten bei vielen Meßreihen auf, so daß sie vielleicht signifikant sind. Um dies zu überprüfen, wäre eine Meßreihe mit noch größerer Wellenlänge erforderlich gewesen; die entsprechenden Laserlinien standen mir jedoch nicht zur Verfügung.
Es war naheliegend, auch das Verschieben der Lage der Ramanbanden mit dem Potential auf die Abhängigkeit von den Gegenionen zu untersuchen. Das Ergebnis eines solchen Vergleiches zeigt Abb. 28 (vergl. Kötz/Yeager /84/). Da beide Messungen bei identischer Einstellung des Spektrometers durchgeführt wurden, kann man sie unmittelbar miteinander vergleichen; die absolute Lage der Frequenzen ist jedoch mit der in Kap. 3.1 beschriebenen Ungenauigkeit behaftet.

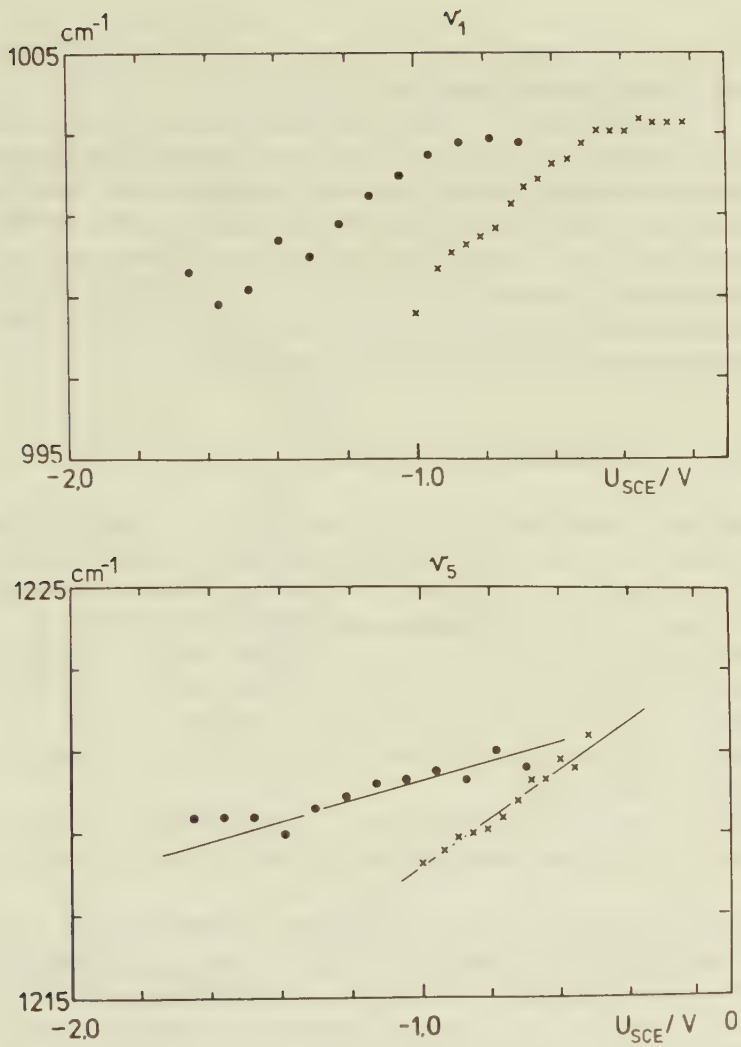



Abb. 28: Frequenz zweier Pyridinlinien als Funktion der Elektrodenspannung. Vergleich zwischen zwei Elektrolyten: x: 0,1 M KCl, •: 0,1 M $Na_2SO_4$; beide 0,05 M Pyridin. Anregung: 514,5 nm.

## 4.4 Das System Ag/CN

Abb. 2 gibt einen Überblick über Veränderungen der Cyanid-Streckschwingung mit der Spannung. Man sieht, daß sich die Intensität, die Frequenz und die Breite der Linien verändert. Kap. 4.4.1 befaßt sich mit den kontinuierlichen Veränderungen im Bereich $-1,2\ V < U < -0,6\ V$, während in Kap. 4.4.2 einige neue Experimente zu der plötzlichen Frequenzänderung bei ca. -0,2 V beschrieben werden.

### 4.4.1 Die Spannungsabhängigkeit

Ziel der Messungen an der Silberelektrode in cyanidhaltigem Elektrolyten war es, die Ergebnisse, die über die Spannungsabhängigkeit der Intensität der Pyridin-Linien gewonnen worden waren, an einem anderen Adsorbat zu überprüfen.
Falls nicht anders erwähnt, bestand der Elektrolyt aus 0,1 M $Na_2SO_4$ und 0,01 M KCN. Als Vorbehandlung wird im folgenden eine Oxidation der Elektrodenoberfläche bei +0,5 V für etwa 5 s bezeichnet, bei der etwa 40 $mC/cm^2$ durch die Oberfläche flossen.
Wie im Fall des Pyridin wurden im Laufe eines Spannungsdurchlaufs in der Regel 20 bis 25 Spektren aufgenommen.

Zur Ermittlung der Intensitätsmaxima in Abhängigkeit von der Spannung wurden kathodische Durchläufe von -0,6 V nach -1,3 V gefahren, nachdem die Oberfläche aktiviert und bei -0,6 V die Entwicklung des Signals abgewartet worden war. Der gewählte Spannungsbereich liegt vollständig kathodischer als das Gleichgewichtspotential, d.h. der Strom während der Messung ist kathodisch.

Einen typischen Intensitätsverlauf zeigt Abb. 29. Man sieht deutlich, daß bei dem Intensitätsabfall zum Kathodischen hin wie beim Pyridin auch eine Zeitabhängigkeit beteiligt ist, denn auch nach Ende des Durchlaufs bei -1,3 V sinkt die Intensität weiter ab.

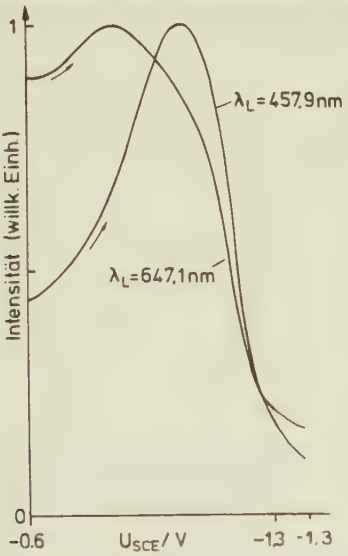



Abb. 29: Wie Abb. 20, jedoch für CN-Streckschwingung. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN. dU/dt = 50 mV/s.

Die Auftragung der Lage der Maxima gegen die Anregungswellenlänge zeigt Abb. 30. Auffällig ist das Abweichen der Meßpunkte von 676,4 nm und 457,9 nm von einer gemeinsamen Geraden. Um zu klären, ob die Zeitabhängigkeit bei dieser Abweichung eine Rolle spielt, wurden Messungen mit schnelleren Spannungsänderungen durchgeführt. Da mit höherer Spannungsauflösung gearbeitet wurde und auch beim Spannungsrücklauf gemessen wurde, verkürzten sich die Akkumulationszeiten drastisch. Das Verhältnis Signal/Rauschen der Spektren eines einzelnen Durchlaufs genügte deshalb

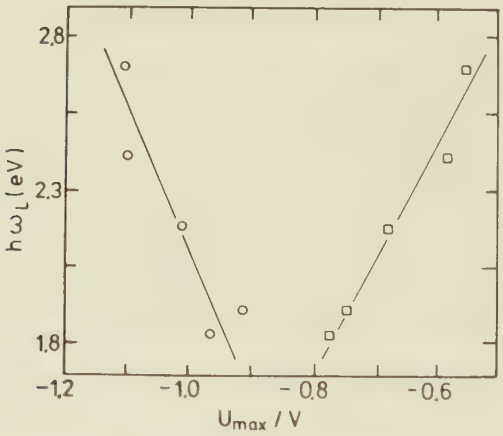



Abb. 30: Wie Abb. 21, jedoch für die Cyanid-Streckschwingung (o). Elektrolyt 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN. dU/dt = 50 mV/s. Zum Vergleich: $\nu_1$ aus Abb. 21 (□).

nicht und es wurden die Spektren von 50 bis 100 einzelnen Messungen addiert, ohne daß zwischendurch die Lösung oder die Probe gewechselt wurde oder daß die Probe neu aktiviert wurde. Die Spannung wurde zwischen -0,7 V und -1,2 V linear mit 500 mV/s verändert.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abb. 31. Zwei Dinge sind sofort erkennbar:

1. Die beiden Meßpunkte 676,4 nm und 457,9 nm liegen besser auf der Geraden;
2. Die maximale Intensität ist beim anodischen Durchlauf höher (Abb. 32).

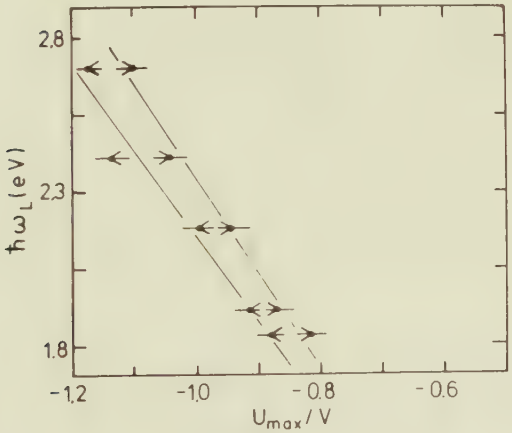



Abb. 31: Wie Abb. 30, jedoch dU/dt = 500 mV/s. ⇐: kathodische Messung, ⇒ : anodische Messung.

Die in diesen Messungen beobachtete Hysterese ist vermutlich auf das Nachleuchten der Kamera zurückzuführen, da bei dem gleichen Experiment mit konventionellem Spektrometer und Photomultiplier die Lage der Maxima bei Hin- und Rücklauf gleich ist (Anhang 2, Abb. 3), während die höhere Intensität beim Spannungsrücklauf auch bei diesem Experiment zu sehen ist.
Interessant ist auch der Vergleich der Intensitätsverläufe bei dem üblicherweise für die schnellen Messungen benutzten Spannungsbereich (Abb. 32) und bei dem um 100 mV kathodisch verschobenen (-0,8 V bis -1,3 V, Abb. 33) bei 457,9 nm

Abb. 32: Spannungsabhängigkeit der Intensität der CN-Streckschwingung bei Messung -0,7 V → -1,2 V → -0,74 V mit 500 mV/s. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN. Anregung: 457,9 nm.

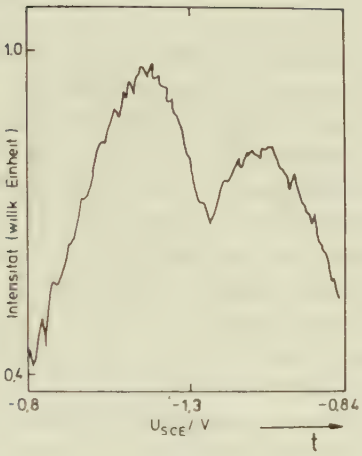



Abb. 33: Wie Abb. 32, nur Durchlauf -0,8 V → -1,2 V → -0,84 V.

Anregungswellenlänge: das "Überschwingen", d.h. die höhere Intensität im Maximum auf dem Rücklauf, wird nicht mehr beobachtet.
Da die Linienbreite der Cyanid-Streckschwingung relativ groß ist und, wie Abb. 2 zeigt, sich deutlich verändert, wurde sie und die Lage der Ramanbande aus den Messungen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 zu sehen. Für einige Spannungen wurde bei besserer Auflösung kontrolliert, daß beide Größen unabhängig von der Anregungswellenlänge sind.

### 4.4.2 Der Frequenzsprung der Cyanid-Streckschwingung

Bei der Diskussion der Spannungsabhängigkeiten der Cyanid-Linie ist es wünschenswert, Informationen über die adsorbierte Cyanid-Spezies zu haben (siehe Kap. 2.4.2). Dazu kann eine Untersuchung der sprunghaften Frequenzänderung der Cyanid-Streckschwingung bei ca. -0,2 V beitragen. Die Lage des Peaks wurde dazu durch einen Gaussfit bestimmt, wobei es darauf ankam, bei welcher Spannung sich die Frequenz ändert. Die genaue Frequenz der Linie war in diesem Zusammenhang nicht so wichtig.
Wie man aus der Abb. 34 sieht, kann der Sprung selbst bei einer Spannungsauflösung von 10 mV nicht als kontinuierliche Frequenzverschiebung aufgelöst werden. Auch ein Versuch, eine Zwischenfrequenz dadurch einzustellen, daß das Potential von Hand verändert wurde, mißlang. Wenn ein Spektrum in Abb. 34 eine Zwischenfrequenz zu haben scheint, so liegt das vermutlich daran, daß die Kamera nachleuchtet (siehe Kap. 3.1). Da das Signal in diesem Spannungsbereich nicht stabil ist, ist eine wesentliche Verbesserung der Spannungsauflösung durch langsamere Spannungsänderung nicht zu erreichen.
Interessant wäre es, die gleichen Informationen über die Spannungsabhängigkeit, die man im Bereich $U < -0{,}6$ V gewonnen hat, auch oberhalb der Sprungspannung zu bekommen. Dies war mir nicht möglich, da ich keine Elektrolytzusammensetzung gefunden habe, die ein auswertbares Maximum in diesem Bereich ergeben hätte. Die Intensität der Linie steigt bei kathodischem Durchlauf zur Sprungspannung hin monoton an. In Abb. 35 sieht man, daß sie zumindest in manchen Elektrolyten dann plötzlich fast auf Null absinkt.

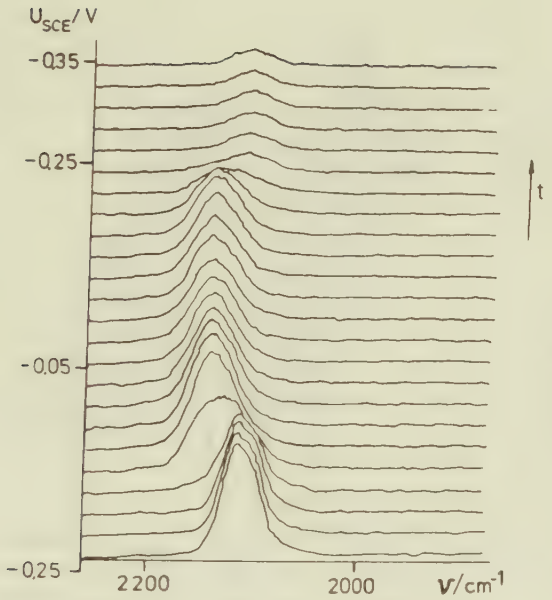



Abb. 34: Typische Messung -0,25 V → -0,5 V → -0,25 V. dU/dt = 10 mV/s. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN. Anregung: 647,1 nm.

In dem Modell von Billmann et al. /91/, das den Sprung als Änderung der Anzahl der Liganden pro aktivem Platz interpretiert, bedeutet ein solches Verhalten, daß beide Spezies unterschiedlich verstärkt werden.
In diesem Modell ist zu vermuten, daß die Cyanid-Konzentration der Lösung einen Einfluß auf die Oberflächenbedeckung und damit auf die Sprungspannung hat. Dazu drei Experimente:

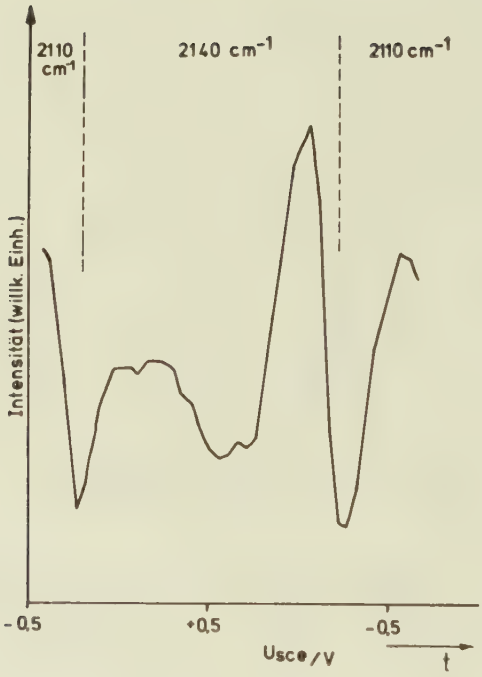



Abb. 35: Intensität der CN-Streckschwingung bei Messung -0,5 V → +0,5 V → -0,1 V. dU/dt = 50 mV/s. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,0001 M KCN, 0,0001 M $KAg(CN)_2$. Anregung: 647,1 nm.

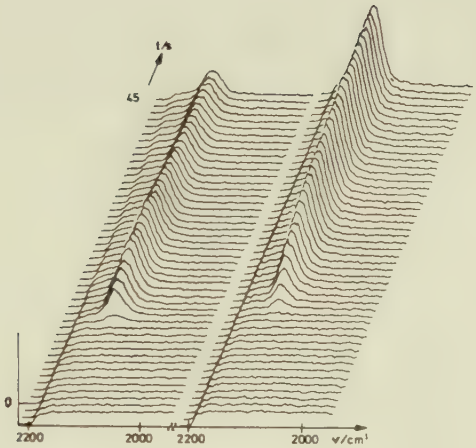



Abb. 36: Entwicklung der CN-Streckschwingung nach Zugabe von KCN bei t = 0 s. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$, vor Zugabe ohne KCN, nach Zugabe ca. 0,01 M KCN. Aktivierung bei ca. t = -30 s. Anregung: 514,5 nm. a: U = -0,6 V, b: U = -0,8 V.

1) Nach einer Aktivierung in cyanidfreiem Natriumsulfatelektrolyten wurde nach ca. 30 s KCN bis zu einer Konzentration von ca. 0,01 M zugegeben und das Anwachsen des Signals beobachtet (Abb. 36). Die ersten durch Diffusion zur Elektrode gelangten Ionen bilden bei der dann geringen Bedeckung möglicherweise die Spezies mit der Frequenz bei 2140 $cm^{-1}$. Es traten jedoch nur Frequenzen bei 2110 $cm^{-1}$ auf. Die Linie verschob sich im Laufe der Zeit in Frequenz und Breite etwas (Abb. 37). Außerdem sieht man aus Abb. 37, daß die Cyanid-Linie erst nach einigen Sekunden sichtbar wird, während der Untergrund sofort auf

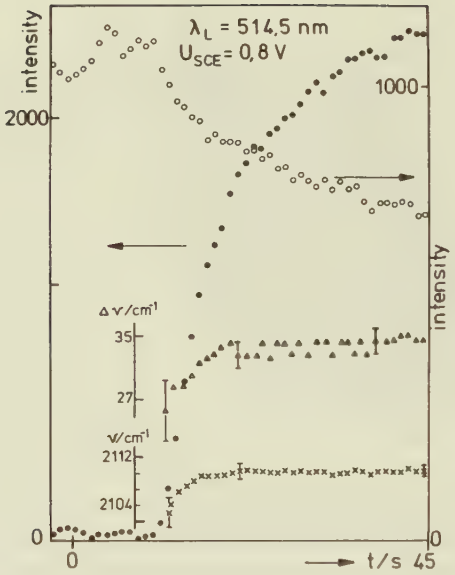



Abb. 37: Zeitabhängigkeit der Intensität (●), des Ramanuntergrundes (O) und der Linienbreite (△) des CN-Signals aus Abb. 36b.

die Cyanid-Zugabe zu reagieren scheint. Dies ist ein weiterer Beweis für die Annahme, daß unter Umständen "SERS-unsichtbares" Cyanid adsorbiert sein kann.

2) Es wurde in einer zusätzlichen Meßreihe versucht nachzuweisen, daß die Sprungspannung von der Cyanid-Konzentration abhängt. Dazu wurde sie zusätzlich bei 0,001 M KCN bestimmt.

Abb. 38 zeigt einen Vergleich zweier Messungen, Tabelle 6 stellt Mittelwerte aus mehreren Messungen zusammen. Daraus sieht man, daß sich die Sprungspannung mit abnehmender Konzentration um ca. 30 mV/Dekade zu anodischeren Spannungen verschiebt.

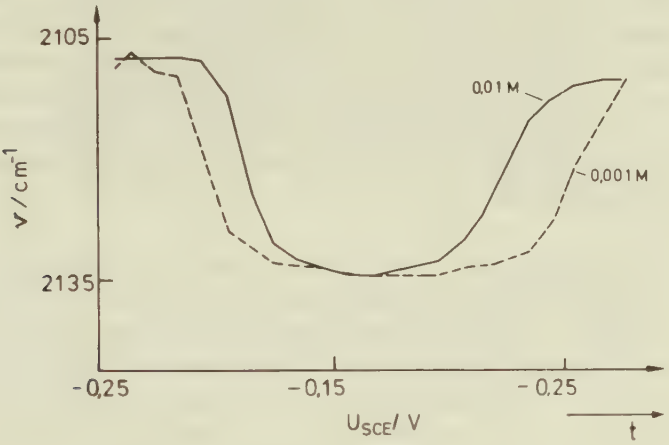



Abb. 38: Frequenz der CN-Streckschwingung bei Messung -0,25V → -0,15V → -0,25V. dU/dt = 10 mV/s. Elektrolyt: jeweils 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M bzw. 0,001 M KCN. Anregung: 647,1 nm.

| Konzentration an $CN^-$ | anodische Messung | kathodische Messung |
|---|---|---|
| 0.01 M | -0.183 V | -0.231 V |
| 0.001 M | -0.200 V | -0.265 V |

Tab. 6: Lage des Frequenzsprunges der CN-Streckschwingung. Elektrolyt: 0,1 M $Na_2SO_4$.

Viel stärker als auf die Sprungspannung ist der Einfluß der Konzentration auf das Intensitätsverhältnis der beiden Frequenzen. So ist bei einer Konzentration von 0,1 M kaum noch ein Signal der Frequenz 2140 $cm^{-1}$ sichtbar, während bei c < 0,001 M die andere Frequenz nicht mehr auftritt. Dieses Problem läßt sich durch einen Elektrolyten aus 0,1 M $Na_2SO_4$ und gleichen Teilen KCN und $KAg(CN)_2$ umgehen, wie Abb. 35 zeigt, dieses System ist jedoch weniger gut untersucht. Den Einfluß der Konzentration auf das Verhältnis der Intensitäten beiderseits der Sprungspannung zeigt das nächste Experiment besonders deutlich.

3) Nach Aktivierung der Probe in dem üblichen Elektrolyten wurde die Lösung zweimal gegen cyanidfreie Sulfatlösung getauscht. Aus dem Volumen der an der Probe und der Zellenwand hängenbleibenden Lösung kann man die Restkonzentration zu < $10^{-5}$ M abschätzen. Unter solchen Bedingungen ist selbst nach einer Aktivierung noch ein Signal bei 2140 $cm^{-1}$ zu sehen (Abb. 39); nach Zugabe von KCN bis zur ursprünglichen Konzentration ist auch die andere Frequenz wieder sichtbar. Da trotz Aktivierung in fast cyanidfreiem Elektrolyten noch SERS von CN beobachtet werden kann, muß auch dann noch Cyanid an der Oberfläche vorhanden gewesen sein, wenn kein SERS sichtbar war.
Zusätzlich zu den genannten Experimenten wurden auch Spektren der niederenergetischen Moden beiderseits der Sprungspannung aufgenommen. Einen Vergleich zeigt Abb. 40.

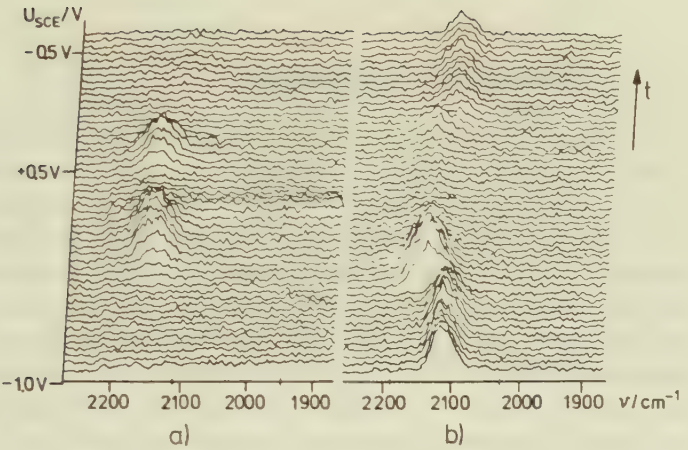
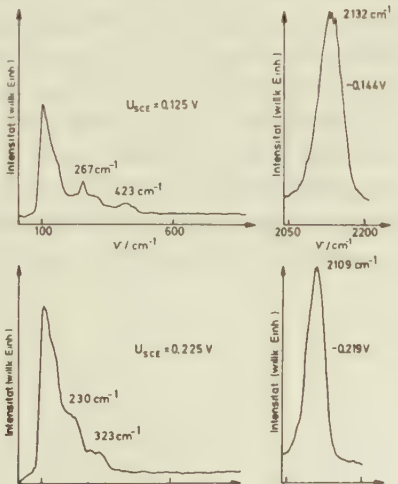



Abb. 39: Durchlauf -1,0V → +0,5V → -1,0V. a: nach Aktivierung in 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN, zweimaligem Austausch gegen cyanidfreien Sulfatelektrolyten und erneuter Aktivierung. b: nach Rücktausch zum ursprünglichen Elektrolyten. Anregung: 647,1 nm.

Abb. 40:

CN-Spektren in der Umgebung von -0,2V. Elektrolyt: a: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN. b: 0,1 M $Na_2SO_4$, 0,01 M KCN, 0,01 M $KAg(CN)_2$. Anregung: 514,5 nm.



# 5. Diskussion der Ergebnisse

## 5.1 Das Einkristallexperiment

In den Abb. 14 bis 16 spiegelt sich die Symmetrie des Kristalls in der Abfolge von Minima und Maxima wieder, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Minima in niedrig indizierten Richtungen auftreten. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Interpretation, daß die Intensitätsunterschiede von Unterschieden in der atomaren Rauhigkeit herrühren, denn niedrig indizierte Flächen haben einen größeren Anteil an ebenen Terrassen und weniger Stufen als höher indizierte.
Die Abb. 17 zeigt, daß sich bei dieser besonderen Art der Präparation auch Rauhigkeiten geändert haben, die die Reflektivität beeinflussen. Dies können keine atomaren, sondern nur mikroskopische Rauhigkeiten sein. Da die Maxima der Ramanintensität an Stellen stärker mikroskopischer Rauhigkeit liegen, ist nicht auszuschließen, daß die Variation dieser Rauhigkeit auch die Ursache für die Variation der Ramanintensität ist. Damit würde sich in diesem Experiment nur der klassische Anteil von SERS manifestieren. Daß die mikroskopische Rauhigkeit für verschiedene Orientierungen der Oberfläche verschieden wird, könnte daran liegen, daß die Reduktionsstromdichte an niedrig indizierten Flächen von der an höher indizierten verschieden ist und auch die Lagen der Nulladungspotentiale (p.z.c.) unterschiedlich sind.
Dieses Experiment war also nicht geeignet, die Bedeutung atomarer Rauhigkeiten für SERS nachzuweisen.

## 5.2 Die Spannungsabhängigkeiten an Pyridin und CN

Das Ergebnis der Messungen der Spannungsabhängigkeiten läßt sich zusammenfassen: Die Spannung, bei der die Intensität maximal ist, hängt von der Anregungswellenlänge ab.
Ziel der Untersuchungen war es, Informationen über den chemischen, nicht-klassischen Anteil von SERS zu gewinnen.

Deshalb zunächst Argumente, die ausschließen, daß diese Beobachtung im Sinne einer klassischen Ramanverstärkung interpretiert werden kann.

1.Eine Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbat, SERS-aktiven Plätzen oder SERS-aktiven Oberflächenkomplexen kann weder die Abhängigkeit der Meßkurven von der Anregungswellenlänge noch die Unterschiede im Verhalten verschiedener Ramanlinien erklären.

2. In Kap. 2.2 sind bereits drei mögliche Ursachen genannt, die in einer klassischen Theorie die Abhängigkeit einer optischen Resonanz von der Spannung erklären könnten (Punkte a) - c)). Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind aber mit einer solchen Theorie nicht verträglich:

a) Die Richtung, in der sich das Maximum der Spannungsabhängigkeit der Intensität ($U_{max}$) bei Änderung der Anregungswellenlänge verschiebt, ist von dem Adsorbat abhängig. Damit scheidet diese Möglichkeit als Ursache aus.
b) Die Struktur und damit die optischen Eigenschaften der Helmholtzschicht können sich mit der Spannung ändern.

Die Ergebnisse von Urbakh und Brodskii /51/ (Kap. 2.2) lassen aber auch bei Berücksichtigung spezifischer Adsorption nicht erwarten, daß die Verschiebung einer Oberflächenresonanz in die Größenordnung des beobachteten Effekts kommt.

c) Änderungen der mikroskopischen Rauhigkeit scheiden als Ursache aus: Wie in Kap. 2.2 erwähnt, sollte der Effekt für alle Adsorbate in der gleichen Richtung wirken. Wie der Vergleich der Experimente an Pyridin und Cyanid zeigt, ist dies nicht der Fall. Zweitens zeigen die Ergebnisse der Messungen mit 500 mV/s (Kap. 4.4.1), daß die Intensitätsvariation (bis auf die Verschiebung der Lage des Maximums) reversibel erfolgt. Auch für die Steigung $dh\omega_L/dU_{max}$ ist es unwichtig, ob die Spannung in kathodischer oder in anodischer Richtung verändert wird, wie Abb. 31 für Cyanid zeigt. An Pyridin haben Furtak und Macomber /110/ gezeigt, daß die hier vorgestellten Resultate auch mit anodischen Spannungsdurchläufen zu erhalten sind. Drittens erfolgt die Intensitätsvariation zu schnell, nämlich innerhalb einer Sekunde, während Timper et al. /52, Anhang 2/ zeigen konnten, daß mikroskopische Strukturen über wesentlich längere Zeiten stabil sind, indem das elastische Streulicht von der Probe gemessen wurde.

3. Es existieren (im einfachsten Fall) zwei Oberflächenspezies mit leicht unterschiedlichen Anregungsspektren, deren Konzentrationsverhältnis sich mit der Spannung ändert. Dieses Modell würde auch Änderungen der Linienlage und -breite mit der Spannung erklären, wenn nämlich beide Spezies unterschiedliche Ramanspektren haben. Dann sollten

auch die Linienlagen bei einer konstanten Spannung von der Wellenlänge abhängen. Pettinger et al. /111/ berichten zwar von einem Frequenzunterschied einer Pyridinlinie von ca. 3 $cm^{-1}$ bei Anregung mit 514,5 nm bzw. 647,1 nm, jedoch ist diese Beobachtung meines Wissens nicht reproduziert worden. An Cyanid konnte ich Frequenzunterschiede > 1 $cm^{-1}$ nicht finden, so daß dieses Ergebnis nicht mit der Annahme verträglich zu sein scheint. Daß überhaupt ein Maximum der Intensität auftritt, wäre in diesem Modell Ausdruck der Tatsache, daß die Gesamtbedeckung ein Maximum hat. Unterschiede zwischen dem Verhalten verschiedener Linien können auftreten, wenn die relativen Intensitäten beider Spezies unterschiedlich sind. Die Auswertung, die Marinyuk et al. /71/ durchgeführt haben (siehe Kap. 2.4.1), ist mit dem Modell konsistent, die gleiche Auswertung eigener Messungen lieferte jedoch ein anderes Ergebnis (Abb. 41), obwohl die Annahmen sehr allgemein sind und die Bedeckungsfunktion auch eine Zeitabhängigkeit beinhalten darf.
Aus diesen Gründen ist der klassische Anteil von SERS als Ursache für das beobachtete Verhalten unwahrscheinlich. Auch ein statischer Charge-Transfer im Sinne von Mal'shukov /36/ kann nicht die Ursache sein: Abb. 3 zeigt ein monotones Ansteigen der Linienbreite mit der Spannung in einem Spannungsintervall, in dem das Intensitätsmaximum auftritt, während Mal'shukov eine Proportionalität zwischen Breite und Intensität erwartet. Dieses Argument gilt allerdings nur dann, wenn es sich nicht um eine inhomogene Linienbreite handelt.
Daher diskutiere ich die Ergebnisse im Sinne eines chemischen Effekts, und zwar eines dynamischen Charge-Transfer-Mechanismus (Billmann, Otto /112/). Wenn zumindest ein Teil

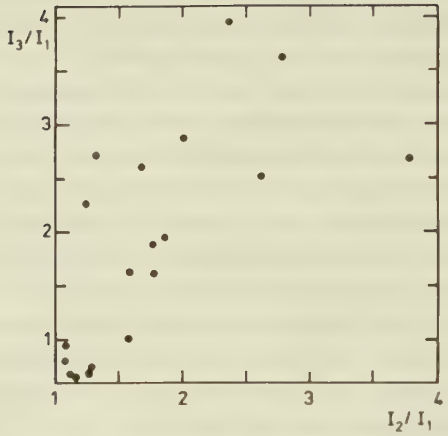



Abb. 41: Auswertung einer Meßreihe in 0,1 M KBr, 0,05 M Pyridin nach Kolotyrkin /71/. $I_1$ = I(U=-0,6 V), $I_2$ = I(U=-0,8 V), $I_3$ = I(U=-1,0 V).

der Ramanverstärkung von einem dynamischen, d.h. durch das anregende Photon bewirkten Charge-Transfer stammt, dann muß die Photonenenergie die Wirksamkeit dieses Effekts beeinflussen: In Kap. 2.2 wurde erläutert, daß der dynamische Charge-Transfer und damit auch die durch ihn hervorgerufene Ramanverstärkung nur dann stattfinden kann, wenn die Photonenenergie des anregenden Laserlichts oberhalb einer mehr oder weniger (je nach Breite des Adsorbatniveaus) deutlichen Mindestenergie liegt. Diese Mindestenergie verändert sich mit der Elektrodenspannung. Ich möchte dies noch einmal am Beispiel der Anregung eines Elektrons vom Adsorbat auf das Metall erläutern, z.B. vom bindenden 5σ Zustand des Cyanid-Ions aus Abb. 6.

Benutzt man eine feste Photonenenergie, die z.B. bei einer Spannung $U_1$ nicht ausreicht, um den Charge-Transfer zu ermöglichen, so wird bei einer bestimmten Spannung $U_2 > U_1$ der Prozeß möglich, und die Ramanintensität sollte bei $U_2$ ansteigen. Bei einer kleineren Photonenenergie muß man zu noch anodischeren Spannungen gehen, um den Prozeß zu ermöglichen, d.h. $U_2$ wird positiver. Wenn man zusätzlich fordert, daß an diesen Charge-Transfer-Prozessen nur Metallzustände in der Nähe der Fermikante beteiligt sind, dann sinkt die Intensität bei noch positiveren Spannungen wieder ab und man durchläuft ein Maximum. Dieses Maximum liegt dann bei abnehmender Photonenenergie bei immer positiveren Spannungen. Auf die erwähnte Forderung gehe ich weiter unten ein.
Die in Abb. 6 gezeigte Vorstellung von der Lage der Cyanid-Adsorbatniveaus schließt auch den umgekehrten Prozeß nicht aus, nämlich den Charge-Transfer vom Metall zum $2\pi^*$ Orbital des CN. Dann müßte aber die notwendige (Mindest-) Energie größer werden, wenn eine positivere Spannung gewählt wird. Die experimentellen Resultate in Abb. 30 und 31 zeigen, daß beim Cyanid nur Charge-Transfer vom Adsorbat auf das Metall in Frage kommt. Die gleiche Richtung wird auch von Furtak und Roy /29/ an $SCN^-$ gefunden.

Für das Pyridin gilt diese Überlegung entsprechend, nur muß wegen der anderen Richtung von $U_{max}(\hbar\omega_L)$ (Abb. 30) ein Charge-Transfer in der umgekehrten Richtung angenommen werden, d.h. vom Metall zu einem Akzeptorniveau auf dem Adsorbat. Die Annahme von Blok /113/, der Charge-Transfer fände vom Pyridin zum Metall statt, trifft nicht zu.

Die Interpretation, daß sich in der Veränderung der Spannungsabhängigkeit der SERS-Intensität mit der Elektrodenspannung ein Charge-Transfer-Prozeß manifestiert, wird auch von Furtak und Macomber /110/ und von Temperini et al. /114/ geteilt.
Nun zu dem Postulat von oben: Wie Abb. 20 und 29 zeigen, tritt tatsächlich ein Maximum und keine "verschmierte" Treppenfunktion auf. Damit ist ausgeschlossen, daß das Kontinuum von 5s-Zuständen des Silbers gleichmäßig als Akzeptorniveaus (bzw. als Donorniveau, wenn Pyridin das Adsorbat ist) für einen Charge-Transfer wirkt; man muß statt dessen nach einem mehr oder weniger scharfen Akzeptorzustand (bzw. Donorzustand) suchen. Geht man nun davon aus, daß der gleiche Charge-Transfer-Mechanismus auch einen Beitrag zu SERS an UHV-Oberflächen liefert, so kann man versuchen, solche Zustände mit XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) oder UPS (UV - photoelectron spectroscopy zu finden. Eickmans et al. /115/ verglichen dazu bei 120 K gedampfte, also SERS-aktive Silberfilme mit bei Raumtemperatur präparierten, inaktiven und fanden nur eine zusätzliche Struktur an der Oberkante der Silber-4d-Bänder, also mehr als 4 eV unterhalb der Fermienergie. Diese Struktur wird Oberflächenatomen zugeordnet, die sich in einer Umgebung mit gestörter Gitterstruktur befinden. Es handelt sich also um ein an Defekten lokalisiertes 4d Niveau. Es liegt nahe, diese Defekte mit den aktiven Plätzen von SERS zu identifizieren, zumal das Ausheilverhalten bei Temperaturerhöhung ähnlich zu dem des SER Signals auf diesen Filmen ist. Wegen der großen Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen und der Fermienergie erscheint jedoch ein Charge-Transfer mit sichtbarem Licht, der ein Elektron aus diesem Defektzustand ins LUMO des Adsorbats anregt, unmöglich.

Eickmans et al. schlossen aus ihren Messungen, daß ca. 12% der Silberatome auf der Oberfläche solche zusätzlichen 4d Zustände tragen. Das UPS-Signal der 5s-Zustände von diesen speziellen Oberflächenatomen kann dann durchaus so schwach sein, daß es sich bei den Experimenten nicht aus dem Rauschen heraushob. Die Suche nach den Donorzuständen erfordert also eine wesentlich höhere Empfindlichkeit (Otto et al. /116/).
Obwohl diese lokalen 5s-Defektzustände noch nicht durch Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen worden sind, kann man folgende Eigenschaften vermuten:

- Die 4d-Defektzustände liegen 4,2 eV tiefer als die Fermienergie /115/, während an freien Silberatomen die 4d-Niveaus um den gleichen Betrag unterhalb des 5s-Niveaus liegen, wie man aus Messungen der Ionisierungsenergien weiß.
  Die 5s-Defektzustände sind also in der Nähe der Fermikante zu vermuten /116/.
- Durch die Wechselwirkung mit dem Festkörper werden die Niveaus nicht so scharf wie bei isolierten Atomen sein, sondern verbreitert /116/. Da der Träger dieses lokalisierten Defektzustandes sonst ein vollständig ionisiertes Atom wäre, und der Zustand in der Nähe der Fermikante liegt, wird er teilweise besetzt und teilweise unbesetzt sein.

Deshalb können die Zustände nicht nur als Donorzustände für den Charge-Transfer mit adsorbiertem Pyridin wirken, sondern auch als Akzeptor, wenn Cyanid adsorbiert ist. s-Zustände mit diesen Eigenschaften ergeben sich (für Cu) auch aus Klusterrechnungen von Paul und Rosen /117/.

Ist dieses Modell konsistent mit den beobachteten Frequenzverschiebungen und Änderungen der Linienbreite bei Cyanid?

Dazu muß zunächst festgestellt werden, daß der beobachtete Effekt nicht (allein) durch eine Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit Cyanid hervorgerufen wurde, wie ein Vergleich mit UHV Experimenten an adsorbiertem CO nahelegt (siehe z.B. Sheppard et al. /118/). Das Experiment in Abb. 36 und 37 zeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß Linienlage und -breite eine Funktion der Spannung sind: Die Bedeckung, gemessen durch die Intensität, steigt auch dann noch deutlich an, wenn keine Veränderungen der Linienlage und -breite mehr beobachtet werden.

Das Verhalten der Frequenz mit der Spannung läßt sich aus den Informationen in Kap. 2.4.2 vorhersagen. Mit anodischer werdender Spannung nähert sich $5\sigma$ (antibindend) der Fermikante, $2\pi^*$ entfernt sich von ihr (Abb. 6). Die Besetzung beider Niveaus nimmt ab und wegen ihres antibindenden Charakters die Frequenz zu, wie im Spannungsbereich < -0,6 V beobachtet.

Abb. 6 läßt auch eine Voraussage über das Verhalten der Ramanlinienbreite mit der Spannung zu. Aus den Arbeiten von Persson und Persson /53/ und Ueba /119/ wird die Lebensdauer einer Schwingung und damit die Breite der Ramanlinie von der Ladungsdichte des "affinity level" in Höhe der Fermikante bestimmt: Je größer diese Ladungsdichte, umso größer sind auch Ladungsdichtefluktuationen (wie bei Aussenegg und Lippitsch /35/) und umso stärker wird die Schwingung gedämpft. Mit zunehmend positiver Spannung nimmt die Zustandsdichte von $5\sigma$ bei $E_F$ zu, von $2\pi^*$ ab. Da aber die Bedeutung von $2\pi^*$ für die Cyanid-Streckschwingung geringer ist, ist auch zu erwarten, daß der Effekt der Zunahme der Zustandsdichte von $5\sigma$ überwiegt und die Breite der Cyanid-Streckschwingung zunimmt. Wie Abb. 3 zeigt, wird dies auch tatsächlich beobachtet. Für Pyridin ist mir eine solche Überlegung nicht möglich, da mir keine Informationen über die Kopplung von Pyridin-Orbitalen an die Schwingungen bekannt sind und weder Linienlage noch -breite genau genug bestimmt worden sind.

Ein Beitrag zur Diskussion des Charge-Transfer-Anteils an SERS stammt von Sandroff et al. /120/. Die Schlußfolgerung der Autoren, daß bei den Experimenten an Tetrathiafulvalen (TTF) kein dynamischer Charge-Transfer beteiligt ist, erscheint mir nicht stichhaltig, da sie mit der Übereinstimmung der Anregungs- mit den Absorptionsspektren begründet wird, die für einen klassischen Mechanismus spräche. Ein Charge-Transfer-Anteil von 10% an der Gesamtintensität kann aber unentdeckt bleiben, auch wenn er anregungswellenlängenabhängig ist.

Einige Beobachtungen werden durch das Modell nicht erklärt:

1. Die Lage der Maxima ist für verschiedene Ramanlinien unterschiedlich. Läßt man chemische Effekte wie Umorientierung des Adsorbats oder die Möglichkeit verschiedener Spezies außer Betracht, so bleibt nur die Annahme mindestens zweier verschiedener, am Charge-Transfer beteiligter Orbitale, die mit verschiedenen Schwingungsmoden unterschiedlich koppeln.

2. Die Steigung $d\hbar\omega_L/dU_{max}$ ist größer als 1 und sie hängt vom Gegenion ab. Vor allem die Größe der Steigung ist zunächst absolut unverständlich, da das Adsorbat bei einem Potentialverlauf wie in Abb. 42b wesentlich weniger als den vollen Potentialabfall erfährt und sich deshalb auch Potentialänderungen schwächer auswirken sollten.

Ein Teil dieses Effekts läßt sich möglicherweise aus der Veränderung der Konzentration des Adsorbats oder der aktiven Plätze mit der Spannung erklären. Vereinfachend kann

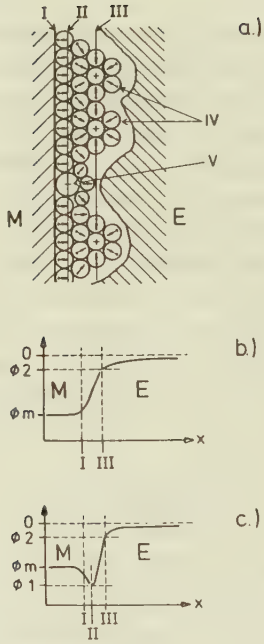



Abb. 42: Modell der Elektrodenoberfläche und des Potentialverlaufs durch die Helmholtzschichten (nach Yeager /130/).

man die Intensität als ein Produkt aus drei Faktoren beschreiben (Otto /121/): einem "klassischen" Faktor $G_{em}$, einem "chemischen" Faktor $G_{ct}$ und einer Funktion $\theta$, die die Anzahl der aktiven Plätze mit Adsorbat beschreibt und nur von der Spannung abhängt:

$$I = G_{em}(\hbar\omega_L, \hbar\Omega) \cdot G_{ct}(\hbar\omega_L, \hbar\Omega, U) \cdot \theta(U)$$

Der klassische Anteil hängt, wie oben begründet, nicht von der Spannung ab. Verändert sich $\theta$ verglichen mit $G_{ct}$ bei einer Spannungsänderung relativ stark, so wird sich die gemessene Intensitätskurve kaum mit der Anregungswellenlänge verändern. Hat $\theta(U)$ im Spannungsintervall ein Maximum, wird also $U_{max}$ konstant und damit $\hbar\omega_L/dU_{max}$ extrem groß werden. $\theta(U)$ hat also die Tendenz, diese Steigung zu vergrößern. Da die Bedeckungsfunktion möglicherweise vom Gegenion abhängt, kann auch ein Teil der Unterschiede zwischen verschiedenen Gegenionen erklärt werden.
Im Gegensatz zur Intensität gehen in die Frequenz nur elektronische Eigenschaften des Systems ein, aber keine Bedeckungsfunktion. Trotzdem ist auch die Steigung $d\nu/dU$ vom Gegenion abhängig (Abb. 28). Das Pyridinmolekül erfährt also unterschiedliche lokale Potentiale. Diese Unterschiede zwischen dem lokalen Potential am Ort des spektroskopierten Adsorbats und dem mittleren, das durch das von außen angelegte Elektrodenpotential beschrieben wird, müssen offensichtlich in einer Diskussion der beobachteten Effekte berücksichtigt werden.
Für eine Differenz kommen zwei Ursachen in Betracht:

1) Die Oberfläche ist inhomogen, wie es bei jeder nicht ideal einkristallinen Probe der Fall ist, oder sie wird inhomogen durch die Adsorption von Ionen, also diskreten Ladungen. Letzteres wird von Liu /122/ untersucht. Wenn man an der Vorstellung festhält, daß sich die Radien von Adsorbaten mit dem Potential nicht ändern, sollten in der Umgebung eines spezifisch adsorbierten Ions geringere Veränderungen stattfinden als im Mittel, da ein Teil der Potentialänderung durch Änderung der Anzahl adsorbierter

Ionen bewirkt wird. Da angenommen wird, daß SERS aktives Pyridin mit Ionen koadsorbiert ist, kann die Steilheit der Graphen so nicht erklärt werden.

2) Abb. 42b und c zeigen direkt, daß das Potential innerhalb der Helmholtzschichten verschieden von dem im Elektrolyten ist. Das Überschwingen des Potentials wie in Abb. 42c ist in einem Modell starrer Kugeln von Liu /122/, Henderson et al. /123/ und Verikat et al. /124/ berechnet worden. Meiner Meinung nach gibt jedoch keine dieser Arbeiten Anhaltspunkte, daß sich innerhalb der Helmholtzschicht das Potential stärker ändert als im Elektrolyten. Allerdings erscheint ein Einfluß der Gegenionen auf das Verhalten des lokalen Potentials plausibel.

Bis jetzt sind allerdings zu wenige Adsorbate und Elektrolyte untersucht worden, um detaillierte Hypothesen aufstellen zu können. Trotzdem hat meiner Meinung nach das Konzept der lokalen Potentiale entscheidende Bedeutung bei der quantitativen Beschreibung der Experimente.

Kolb et al. /125/ beschreiben ein anderes Experiment, bei dem die Lage einer optischen Anregung vom Potential einer Elektrode abhängt: Sorgfältige Elektroreflexionsmessungen an Silber- und Goldelektroden zeigten außer Strukturen, die von Übergängen zwischen Volumenbändern herrührten und die natürlich nicht auf Potentialänderung reagieren, auch solche, die dies tun und als Übergänge zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen interpretiert wurden. Die Potentialabhängigkeit kommt daher, daß diese Oberflächenzustände in die Helmholtzschicht ausgedehnt sind. Boeck und Kolb /126/ beobachteten sogar, daß sich die Lage einer solchen Absorption (bei Ag(110)) bei Änderung des Potentials um 1 V um weit mehr als 1 eV verändert.

## 5.3 Der Frequenzsprung

Die Experimente zur Untersuchung des Verhaltens der Cyanid-Linie bei ca. -0,2 V ergaben folgende Resultate:

- Die Spektren oberhalb und unterhalb der Sprungspannung unterscheiden sich nicht nur in der Frequenz der Cyanid-Streckschwingung, sondern auch in den niederenergetischen Moden.
- Es ist nicht gelungen, den Übergang als kontinuierliche Änderung des Spektrums aufzulösen.
- Die Zusammensetzung des Elektrolyten hat einen relativ geringen Einfluß auf die Sprungspannung, beeinflußt aber sehr stark die relative Intensität der beiden Spektren.

Die ersten beiden Beobachtungen bestätigen, daß die in Kap. 5.2 diskutierte Frequenzverschiebung für Spannungen < -0,6 V ein qualitativ anderes Phänomen ist als die sprunghafte Änderung der Ramanfrequenz bei -0,2 V. Deshalb ist anzunehmen, daß die Ursache nicht in einer Änderung der Ladungsverteilung zwischen verschiedenen Orbitalen und dem Metall liegt, wie bei der kontinuierlichen Frequenzverschiebung, sondern in einer Änderung der Konfiguration des adsorbierten CN. Wie in Kap. 4.2.2 erwähnt, existieren dazu zwei Modelle: Übergang zwischen $Ag(CN)_3$ und $Ag(CN)_2$-Oberflächenkomplexen oder Übergang zwischen Top- und Bridge-gebundenem CN.
Mir erscheint die erste Hypothese als plausibler:

- Nach Nakamoto /127/ sind über das C-Atom des Cyanid an zwei oder mehr Silber-Oberflächenatome gebundene Cyanidionen in Verbindungen nie nachgewiesen worden.
- Argumente für die Zulässigkeit des Vergleichs mit den Lösungsspektren wurden bereits in Kap. 2.4.2 genannt.

- Die postulierte Abfolge von Oberflächenkomplexen mit zunehmend anodischer Spannung stimmt mit der Abfolge der Normalpotentiale /128/ überein (umgerechnet auf Werte gegen SCE):

(1) Silber + $3CN^-$ → $Ag(CN)_3^{=}$ + e : -0,75 V
(2) Silber + $2CN^-$ → $Ag(CN)_2^{-}$ + e : -0,56 V
(3) Silber + $CN^-$ → AgCN + e : -0,266V

Das Einsetzen der Reaktionen (1) und (3) ist bei -0,6 V und bei +0,1 V im Voltammogramm (Abb. 2b, Anhang 1) zu erkennen. Ich nehme deshalb an, daß an der Sprungspannung bei ca. -0,2 V die Reaktion (2) einsetzt. Dem widerspricht nicht, daß sich diese Spannung im Voltammogramm nicht auszeichnet, denn die Auflösung ist diffusionsbegrenzt /129/. Obwohl Reaktion (2) nur zwei Cyanid-Ionen verbraucht, ist der Grenzstrom nicht höher, denn bei Reaktion (1) wird sich innerhalb der Diffusionsschicht wieder ein Massenwirkungsgleichgewicht einstellen, und deshalb werden die $Ag(CN)_3^{=}$ in $Ag(CN)_2^{-}$ zerfallen und dadurch wird wieder ein Cyanid-Ion frei. Die Summenreaktion ist die gleiche wie (2). Diese Argumentation trifft für (3) nicht zu, da während des Aufbaus der AgCN-Schicht tatsächlich nur ein Cyanid-Ion benötigt wird. Nach Aufbau der Schicht sinkt der Strom wieder auf den gleichen Wert wie vorher ab.

Wegen der unterschiedlichen Bindungen werden auch die am Charge-Transfer beteiligten Cyanid-Orbitale bei den beiden Oberflächenkomplexen unterschiedlich liegen. Liegt das vom $Ag(CN)_2$-Komplex tiefer als das des $Ag(CN)_3$-Komplexes, so muß man anodischere Spannungen wählen, um bei vorgegebener Photonenenergie in die Resonanz zu kommen. Dies könnte den dritten Punkt erklären, warum nämlich auch bei niedrigen Cyanidkonzentrationen und kathodischen Spannungen kein Signal bei 2110 $cm^{-1}$ beobachtet wird. Es ist zu wenig Cyanid vorhanden, um $Ag(CN)_3$-Komplexe auf der Oberfläche zu bilden, und $Ag(CN)_2$ erfüllt die Resonanzbedingung nicht. Unklar bleibt mir, warum Zusatz von Silber zum Elektrolyten auch bei niedrigen Cyanidkonzentrationen dieses Signal ermöglicht (Abb. 35).

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Potentialabhängigkeit von SER-Spektren von auf Silberelektroden adsorbiertem Pyridin und Cyanid untersucht.
Die möglichen Ursachen der oberflächenverstärkten Ramanstreuung lassen sich in zwei Gruppen einordnen:

- Konzentration des elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche ("klassischer" Anteil der Verstärkung),
- Einfluß der Bindung des Adsorbats an die Oberfläche ("chemischer" Anteil).

Ziel der Arbeit war der Nachweis chemischer Anteile von SERS.

Bei kontinuierlicher Variation des Elektrodenpotentials durchläuft die Intensität einer Ramanlinie ein Maximum bei einer Spannung $U_{max}$. Die Experimente ergaben, daß diese Spannung $U_{max}$ eine annähernd lineare Funktion der Anregungswellenlänge ist. Deren Steigung hängt wesentlich von der Elektrolytzusammensetzung ab; insbesondere das Vorzeichen der Steigung ist für die beiden verwendeten Adsorbate verschieden.

Der Vergleich theoretischer Modelle mit den Ergebnissen zeigte, daß der "klassische" Anteil nicht Ursache des beobachteten Verhaltens sein kann, sondern daß ein Ladungsübertrag (Charge-Transfer) zwischen Adsorbat und Substrat den Streuprozeß wesentlich beeinflußt.
Bei diesem Charge-Transfer wird ein Elektron aus einem besetzten Metallzustand in einen unbesetzten Zustand des Adsorbats angeregt (beim Pyridin) oder umgekehrt (beim Cyanid).

Die anschließende Abregung kann das Adsorbat in einem angeregten Schwingungszustand zurücklassen; das Photon hat dann eine geringere Energie (Stokes-Verschiebung).
Dieser Prozeß, der gegenüber dem freien Molekül oder Ion zusätzlich möglich ist, ist besonders wahrscheinlich, wenn die Energie des anregenden Photons der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände entspricht. Diese Energiedifferenz kann an der Elektrodenoberfläche aber mit dem Potential verändert werden.
Damit bietet die Untersuchung von Elektrodenoberflächen also gegenüber UHV-Oberflächen eine zusätzliche Möglichkeit, "klassischen" und "chemischen" Anteil von SERS gegeneinander abzugrenzen.
Zusätzlich zeigt sich bei den Experimenten an Pyridin der Einfluß der Anionen des Elektrolyten. Hierin manifestiert sich vermutlich ein Einfluß der Struktur der Helmholtzschicht und der lokalen Umgebung des Adsorbats auf das Potentialverhalten von SERS, so daß die spektroskopierten Adsorbate als Sonde für lokale Eigenschaften der Grenzfläche wirken. Um diese Vermutung abzusichern, sind Untersuchungen mit möglichst vielen verschiedenen Adsorbaten und Elektrolytzusammensetzungen nötig, um mit Ergebnissen elektrochemischer Methoden vergleichen zu können.
Auf diese Weise kann SERS dazu beitragen, Informationen über die Eigenschaften der Helmholtzschicht zu gewinnen.

Literaturverzeichnis

/1/ M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan,
Chem. Phys. Letters 26, 163 (1974)
/2/ K. Hutchinson, A.J. McQuillan, R.E. Hester
Chem. Phys. Letters 98, 27 (1983)
/3/ P. Podini, J.M. Schnur,
Chem. Phys. Letters 93, 86 (1982)
/4/ J.A. Creighton
in /14/, S. 315
/5/ K. Manzel, W. Schulze, M. Moskovits,
Chem. Phys. Letters 85, 183 (1982)
/6/ I. Pockrand, A. Otto
Sol. State Commun. 35, 861 (1980)
/7/ K.U. von Raben, P.B. Dorain, T.T. Chen, R.K. Chang,
Chem. Phys. Letters 95, 269 (1983)
/8/ J.R. Kirtley, J.C. Tsang, T.N. Theis,
in /14/, S. 223
/9/ A. Campion, D.R. Mullins,
Chem. Phys. Letters 94, 576 (1983)
A. Campion,
J. Electron. Spectr. Rel. Phenomena 29, 397 (1983)
/10/ J.C. Tsang, Ph. Avouris, J.R. Kirtley,
J. Chem. Phys. 79, 493 (1983)
/11/ D.L. Rousseau, J.M. Friedman, P.F. Williams,
in "Raman Spectroscopy of Gases and Liquids", A. Weber
(Ed.), Springer 1979, S. 203
/12/ A. Otto
in "Light Scattering in Solids", Vol. IV, M. Cardona,
G. Güntherodt (Eds.), Springer 1984
/13/ T.E. Furtak, J. Reyes,
Surf. Sci. 93, 351 (1980)
/14/ "Surface Enhanced Raman Scattering", R.K. Chang, T.E.
Furtak (Eds.), Plenum Press, New York 1983
/15/ A. Otto, J. Timper, J. Billmann, I. Pockrand,
Phys. Rev. Letters 45, 46 (1980)
/16/ M. Fleischmann, P.J. Hendra, I.R. Hill, M.E Pemble,
J. Electroanal. Chem. 117, 243 (1981)
/17/ T.T. Chen, J.F. Owen, R.K. Chang, B.L. Laube,
Chem. Phys. Letters 89, 356 (1982)
/18/ M. Fleischmann, I.R. Hill,
J. Electroanal. Chem. 146, 353 (1983)
/19/ S.H. Macomber, T.E. Furtak, T.M. Devine,
Chem. Phys. Letters 90, 439 (1982)
/20/ G.G. Blatchford, M. Kerker, D.-S. Wang,
Chem. Phys. Letters 100, 230 (1983)

/21/ C.Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie, E. Burstein,
Surf. Sci. 101, 363 (1980)
/22/ T.E. Furtak,
J. Electroanal. Chem. 150, 375 (1983)
/23/ G. Ritchie, C.Y. Chen,
in /14/, S. 361
/24/ A. Girlando, J.G. Gordon II, D. Heitmann, M.R.
Philpott, H. Seki, J.D. Swalen,
Surf. Sci. 101, 417 (1980)
/25/ J.R. Kirtley, T.N. Theis, J.C. Tsang,
Appl. Phys. Letters 37, 435 (1980)
/26/ A. Girlando, M.R. Philpott, D. Heitmann, J.D. Swalen,
R. Santo
J. Chem. Phys. 72, 5187 (1980)
/27/ B. Pettinger, A. Tadjeddine, D.M. Kolb,
Chem. Phys. Letters 66, 544 (1979)
/28/ B. Pettinger, L. Moerl,
J. Electron Spectr. Rel. Phanomena 29, 383 (1983)
/29/ T.E. Furtak, B. Roy,
Phys. Rev. Letters 50, 1301 (1983)
/30/ R.J.H. Clark, B Stewart,
in "Structure and Bonding", Springer 1979, S. 1
/31/ H. Ueba,
J. Chem. Phys. 73, 725 (1980)
/32/ S. Efrima, H. Metiu,
J. Chem. Phys. 70, 1939 (1979)
/33/ G. Hagen, B. Simic Glavaski, E. Yeager,
J. Electroanal. Chem. 88, 269 (1978)
/34/ Ph. Avouris, J.E. Demuth,
J. Chem. Phys. 75, 4783 (1981)
/35/ F.R. Aussenegg, M.E. Lippitsch,
Chem. Phys Letters 59, 214 (1978)
/36/ A.G. Mal'shukov,
Sol. State Commun. 38, 907 (1981)
/37/ D.A. Bahnick, W.B. Person,
J. Chem. Ph-s. 48, 1251 (1968)
/38/ J. Billmann,
Diplomarbeit, Düsseldorf 1979
/39/ B.N.J. Persson,
Chem Phys. Letters 82, 561 (1981)
/40/ H. Ueba,
Surf. Sci. 131, 347 (1983)
/41/ R. Loudon,
Adv. Phys 13, 423 (1964)
/42/ K. Arya, R. Zeyher,
Phys. Rev. 24, 1852 (1981)

/43/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich, Ya.M. Kolotyrkin, Sov. Electrochem. 18, 273 (1982)
/44/ J.P. Devlin, K. Consani, J. Phys. Chem. 85, 2597 (1981)
/45/ E. Burstein, Y.J. Chen, C.Y. Chen, S. Lundquist, E. Tossatti, Sol. State Commun. 29, 567 (1979)
/46/ A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs, I. Pockrand, Surf. Sci. 92, L 55 (1980)
/47/ A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann, C. Pettenkofer, in /14/, S. 147
/48/ R.P. Cooney, M.R. Mahoney, A.J. McQuillan, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 9
/49/ I. Pockrand, in "Springer Tracts in Modern Physics, 104, Aug. 1984
/50/ A. Tadjeddine, D.M. Kolb, zitiert bei A. Otto, Surf. Sci. 99, 101 (1980)
/51/ M.I. Urbakh, A.M. Brodskii, Sov. Electrochem. 15, 726 (1979)
/52/ J. Timper, J. Billmann, A. Otto, I. Pockrand, Surf Sci. 101, 348 (1980)
/53/ B.N.J. Persson, M. Persson, Sol. State Commun. 36, 175 (1980)
/54/ J.I. Gersten, R.L. Birke, J.R. Lombardi, Phys. Rev. Letters 43, 147 (1979)
/55/ T. Vitanov, A. Popov, unveröffentlichte Resultate
/56/ R.P. Van Duyne, J. Phys. (Paris) C5, 237 (1977)
/57/ R.P. Van Duyne, in "Chemical and Biological Applications of Lasers", Vol. 4, C.B. Moore (Ed.), 1978, Ch. 5
/58/ D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84, 1 (1977)
/59/ B. Pettinger, Chem. Phys. Letters 78, 404 (1981)
/60/ B.H. Loo, Spectr. Letters 15, 85 (1982)
/61/ R. Dornhaus, R.K. Chang, Sol. State Commun. 34, 811 (1980)
/62/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich, Ya. M. Kolotyrkin, Sov. Electrochem. 17, 527 (1980)
/63/ H. Wetzel, H. Gerischer, B. Pettinger, Chem. Phys. Letters 78, 392 (1981)

/64/ B. Pettinger, M.R. Philpott, J.G. Gordon II,
J. Phys. Chem. 85, 2746 (1981)
/65/ H. Wetzel, H. Gerischer,
Chem. Phys. Letters 76, 460 (1980)
/66/ B.H. Loo,
J. Electroanal. Chem. 131, 381 (1982)
/67/ J.R. Lombardi, E.A. Shields-Knight, R.L. Birke,
Chem. Phys. Letters 79, 214 (1981)
/68/ R.L. Birke, J.R. Lombardi, J.I. Gersten,
Phys. Rev. Letters 43, 71 (1979)
/69/ T. Watanabe,
Proc. Surf. Enhanced Raman Scattering Symposium,
Tokyo 1977, S. 13
/70/ M.L.A. Temperini, H.G. Chagas, O. Sala,
Chem. Phys. Letters 79, 75 (1981)
/71/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich, Ya.M. Kolotyrkin,
Sov. Electrochem. 14, 889 (1978)
/72/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich, Ya.M. Kolotyrkin,
J. Electroanal. Chem. 110, 111 (1980)
/73/ G.F. Atkinson, D.A. Guzonas, D.E. Irish,
Chem.Phys. Letters 75, 557 (1980)
/74/ M.W. Howard, R.P. Cooney, A.J. McQuillan,
J. Raman Spectr. 9, 273 (1980)
/75/ J.F. Owen, T.T. Chen, R.K. Chang, B.L. Laube,
J. Electroanal. Chem. 150, 389 (1983)
/76/ J.F. Owen, T.T. Chen, R.K. Chang, B.L. Laube,
Surf. Sci. 131, 195 (1983)
/77/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich,
Sov. Electrochem. 16, 283 (1980)
/78/ M. Fleischmann, P.R. Graves, I.R. Hill, J. Robinson,
Chem Phys. Letters 93, 503 (1983)
/79/ A. Regis, J. Corset,
Chem. Phys. Letters 70, 305 (1980)
/80/ M.R. Philpott, J.G. Gordon II, B. Pettinger, R.E. Kunz,
A. Girlando,
Vorgestellt auf "VIIth Int. Conf. on Raman Spectroscopy",
Ottawa 1980
/81/ C.G. Blatchford, J.R. Campbell, J.A. Creighton,
Surf. Sci. 108, 411 (1981)
/82/ B. Pettinger, U. Wenning, D.M. Kolb,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1326 (1978)
/83/ A. Tadjeddine, D.M. Kolb,
J. Electroanal. Chem. 111, 119 (1980)
/84/ R. Kötz, E. Yeager,
J. Electroanal. Chem. 123, 335 (1981)
/85/ W. Suetaka, M. Ohsawa,
Appl. Surf. Sci. 3, 118 (1979)

/86/ R.L. Birke, I. Bernard, L.A. Sanchez, J.R. Lombardi,
J. Electroanal. Chem. 150, 447 (1983)
/87/ H. Ueba, S. Ichimura, H. Yamada,
Surf. Sci. 119, 433 (1982)
/88/ T.E. Furtak,
Sol. State Commun. 28, 903 (1978)
/89/ A. Otto,
Surf. Sci. 75, L 392 (1978)
/90/ T.E. Furtak,
Sol. State Commun. 23, 373 (1977)
/91/ J. Billmann, G. Kovacs, A. Otto,
Surf. Sci. 92, 153 (1980)
/92/ G Blondeau, J. Zerbino, N. Jaffrezic-Renault,
J. Electroanal. Chem. 112, 127 (1980)
/93/ W. Plieth, B. Roy, H. Bruckner,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 499 (1981)
/94/ R.E. Benner, R. Dornhaus, R.K. Chang, B.L. Laube,
Surf. Sci. 101, 341 (1980)
/95/ A.B. Anderson, R. Kötz, E. Yeager,
Chem. Phys. Letters 82, 130 (1981)
/96/ M. Fleischmann, I.R. Hill, M.E. Pemble,
J. Electroanal. Chem. 136, 361 (1982)
/97/ H. Wetzel, H. Gerischer, B. Pettinger,
Chem. Phys. Letters 80, 159 (1981)
/98/ R. Dornhaus, M.B. Long, R.E. Benner, R.K. Chang,
Surf. Sci. 93, 240 (1980)
/99/ R.E. Benner, K.U. von Raben, R. Dornhaus, R.K. Chang,
B.L. Laube, F.A. Otter,
Surf. Sci. 102, 7 (1981)
/100/ M. Considine, J.A. Connor, I.H. Hillier,
Inorg. Chem. 16, 1392 (1977)
/101/ A. Rosen, E.J. Baerends, P.E. Ellis,
Surf. Sci. 82, 139 (1979)
/102/ F. Barz, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, M.J. Weaver,
Chem. Phys. Letters 91, 291 (1982)
/103/ T.T. Chen, J.F. Owen, R.K. Chang, B.L. Laube,
Chem. Phys. Letters 91, 494 (1982)
/104/ J.F. Owen, T.T. Chen, R.K. Chang, B.L. Laube,
Surf. Sci. 125, 679 (1983)
/105/ R. Kötz, H.J. Lewerenz,
Surf. Sci. 78, L 233 (1978)
/106/ J.K. Sass, H.J. Lewerenz, E. Piltz, K. Horn,
J. Phys. C 11, L 51 (1978)
/107/ G. Petzow,
Metallographisches Ätzen, Gebr. Borntträger, Berlin,
Stuttgart, 1976, S. 44

/108/ T. Watanabe, N. Yanagihara, K. Honda, B. Pettinger, L. Moerl,
unveröffentlicht aus /28/
/109/ I. Pockrand, J. Billmann, A. Otto,
J. Chem. Phys. 78, 6384 (1983)
/110/ T.E. Furtak, S.H. Macomber,
Chem. Phys. Letters 95, 328 (1983)
/111/ B. Pettinger, U. Wenning, H. Wetzel,
Surf. Sci. 101, 409 (1980)
/112/ J. Billmann, A. Otto,
Sol. State Commun. 44, 105 (1982)
/113/ V. Blok,
Sov. Phys. Doklady 26, 1143 (1981)
/114/ M.L.A. Temperini, W.J. Barreto, O. Sala,
Chem. Phys. Letters 99, 148 (1983)
/115/ J. Eickmans, A. Goldmann, A. Otto,
Surf. Sci. 127, 153 (1983)
/116/ A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk, C. Pettenkofer,
Surf. Sci. 128, Vol. 2/3, 319 (1984)
/117/ J. Paul, A. Rosen,
Surf. Sci. 127, L 93 (1983)
/118/ N. Sheppard, T.T. Nguyen,
in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Bd. 5, R.J.H. Clark, R.E. Hester, (Eds.), Heyden, London, Philadelphia, Rheine, 1978, S. 67
/119/ H. Ueba,
J. Electron Spectr. Rel. Phenomena 29, 157 (1983);
J. Chem. Phys. 77, 3759 (1982)
/120/ C.J. Sandroff, D.A. Weitz, J.C. Chung, D.R. Herschbach,
J. Phys. Chem. 87, 2127 (1983)
/121/ A. Otto,
J. Electron. Spectr. Rel. Phenomena 29, 329 (1983)
/122/ S.H. Liu,
J. Electroanal. Chem. 150, 305 (1983)
/123/ D. Henderson, L. Blum, M. Lozada-Cassou,
J. Electroanal. Chem. 150, 291 (1983)
/124/ F. Vericat, L. Blum, D. Henderson,
J. Electroanal. Chem. 150, 315 (1983)
/125/ D.M. Kolb, W. Boeck, K.-N. Ho, S.H. Liu,
Phys. Rev. Letters 47, (1981)
/126/ W. Boeck, D.M. Kolb,
Surf. Sci. 118, 613 (1982)
/127/ K. Nakamoto,
"Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", Wiley Interscience (1962), S. 266
/128/ N.A. Shumilova, G.V. Zhutaeva,
In "Electrochemistry of the Elements", Bd. 8, A. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York 1978, S. 4
/129/ N.A. Rogozhnikov, R.Yu. Bek,
Sov. Electrochem. 17, 741 (1981)
/130/ E. Yeager,
Surf. Sci. 101, 1 (1980)
/131/ J.K. Wilmshurst, H.J. Bernstein, Can. J. Chem. 35, 1183 (1957)

Anhang 1

Surface Science 92 (1980) 153–173
© North-Holland Publishing Company

# ENHANCED RAMAN EFFECT FROM CYANIDE ADSORBED ON A SILVER ELECTRODE

J. BILLMANN, G. KOVACS * and A. OTTO
*Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Fed. Rep. Germany*

Received 28 June 1979; accepted for publication 29 August 1979

By the investigation of the cyanide silver system we show that the crucial condition for a $10^6$ times enhanced Raman cross section is the roughness of the electrode surface on an atomic scale, e.g. by silver adatoms. The momentum conservation rule in electron–photon, electron–electron and electron–adsorbate interaction is broken by the presense of the atomic roughness. This leads to strong resonant Raman scattering from metal electrons and adsorbate vibrations.

## 1. Introduction

After the first detection of a Raman signal from an adsorbate on a silver metal electrode [1], it is now well established that in some cases there is a giant enhancement (about $10^6$) of the Raman cross section of adsorbates at an electrode–electrolyte interface (e.g. pyridine on silver [2–4]), on metal colloids (pyridine on gold and silver [5]), at a metal–air surface (e.g. $CN^-$ on silver [6]) and at a metal–vacuum surface (CO on silver [7]).

Numerous models for the enhancement have been proposed: The influence of the strong electric field at the electrode–electrolyte interface [8], the influence of image dipoles [9], a resonant Raman effect by coupling to surface plasmons involving roughness [10–12], resonant Raman effect due to different single particle excitation mechanisms [13–16], an analogy to electroreflectance [6,17,18], interference with roughness induced electronic Raman scattering [17,19], enhancement by dynamical charge transfer [13,20].

In all previous work on Raman scattering from silver electrodes [1–4,15, 23–25], the enhanced Raman signal was only found when the silver surface was reformed by one or several anodic oxidation–reduction cycles (see section 3).

Fleischmann and Hendra [1] subjected the silver electrode to cyclic linear potential sweeping for about 15 min between +200 and −300 mV in 0.1 M KCl, 0.05 M pyridine. Thus the effective surface area was increased by forming an extremely rough black surface [11,26]. Jeanmaire and Van Duyne [2] demon-

* NRC Canada postdoctoral fellow.

strated that after one single anodic cycle, with charge transfer of 25 mC $cm^{-2}$ (corresponding to a dissolution and subsequent precipitation of a silver surface layer of about 250 Å thickness), the Raman cross section for adsorbed pyridine was enhanced by about a factor of $10^6$.

Pettinger and co-workers [4,25] found that the Raman intensity from pyridine adsorbed on silver single crystal faces of orientation (111) and (100) was dependent upon the quantity of reformed solid silver, given in monolayers of silver. Between 0.03 and 9 monolayers, the Raman signal was growing exponentially. Within the sensitivity of electroreflectance and high energy electron diffraction (RHEED), no roughening of the silver surface was observed.

Therefore, an explanation based on an increase of surface area can safely be excluded.

So, what is the significance of the anodic cycle? One might think of three possibilities:

(a) An electrochemical reaction is forming a surface complex, which would not exist without the anodic cycle.

(b) By the anodic cycle, a co-adsorbate if formed (e.g. adsorbed oxygen), enhancing the Raman cross section in some unknown way.

(c) The structure of the silver surface (on an atomic scale) is changed by the anodic sweep.

To study the enhancement and the significance of the anodic cycle, we have chosen the system cyanide on a silver electrode, following some previous work [6, 15, 17,21,22], by Furtak and one of the authors. Because $(CN)^-$ is isoelectronic to CO, one may hope to profit from the vast literature of CO chemisorption for the interpretation of $(CN)^-$ chemisorption and also to apply the same computational methods.

It is the aim of the work reported here to understand why the anodic axidation–reduction cycle of the silver electrode is necessary to gain enhanced Raman scattering and to assign the observed vibrations of $(CN)^-$ chemisorbed on silver. The section 2–7 give a comprehensive account of our experimental work. In section 8 and 9, we propose in a short version a microscopic model of the enhancement effect.

## 2. Experimental set up

The sample, the working electrode W in fig. 1, was a polycristalline silver slug of 9 mm diameter, whose lower surface was immersed in the electrolyte. Before every new electrochemical Raman experiment, the sample was etched in a mixture of $H_2O_2$ and $NH_4OH$. In some cases we also used evaporated silver films, which yielded the same results as the silver slug. The electrolyte was 0.1 M $Na_2SO_4$ or 0.1 M $Na_2SO_4$ with 0.01 M KCN; it was purged by oxygen-free nitrogen. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the electrochemical main cell by a bridge tube with vycor tip. The counter electrode was a platinum

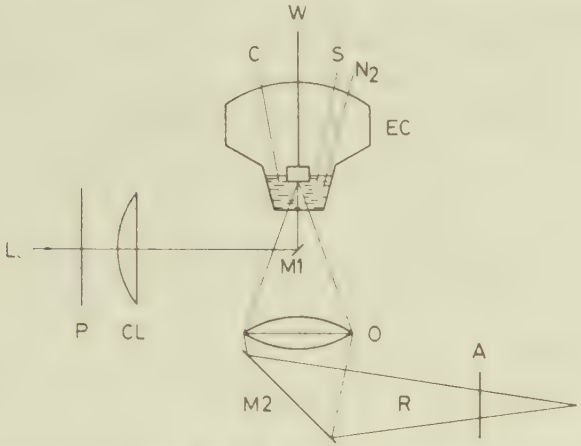



Fig. 1. Raman backscattering from the silver electrolyte interface. L laserbeam, A analyzer, CL cylindrical lens, M1, M2 mirrors, O 1 : 1 aperture objective, R Raman scattered light cone, P polarizer, EC electrochemical cell, C counterelectrode, W working electrode, S saturated calomel electrode, $N_2$ nitrogen inlet.

wire. The voltage between sample and reference electrode was controlled by a potentiostat–galvanostat with integrated coulombmeter. In general, laser light from an $Ar^+$ laser was incident perpendicular to the silver surface, its polarization could be chosen by rotating a Fresnel prism. Focussing onto the silver surface was achieved by a cylindrical lens ($f = 150$ mm). The incident power at the sample was of the order of 200–500 mW. The scattered light was analyzed with the help of a double monochromator with holographic gratings, wavelength drive and standard photon counting equipment. Because of normal incidence of the laser light, depolarization ratios could be measured by rotating the polarization of the incident light, keeping the polarizer P in fig. 1 in fixed position.

### 3. Electrochemical measurements

Different voltammograms for the 0.1 M $Na_2SO_4$ aqueous electrolyte and the 0.1 M $Na_2SO_4$ 0.01 M KCN electrolyte are depicted in fig. 2. Whereas the pH value for the 0.1 M $Na_2SO_4$ electrolyte is about 5, the pH value is changed to about 11 in the mixed electrolyte of 0.1 M $Na_2SO_4$ and 0.01 M KCN. This may be calculated from the dissociation constant of HCN and is corroborated by measurements with pH paper. The low $H^+$ concentration is caused by formation of undissociated HCN. Nevertheless, about 99% of the cyanide from the 0.01 M KCN are still free $CN^-$ ions. According to the Pourbaix diagrams of the Ag–$H_2O$ [27] and CN–$H_2O$

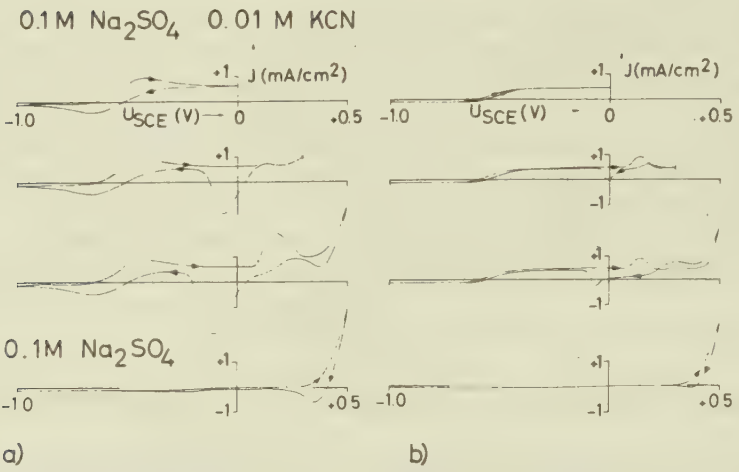



Fig. 2. Voltammogram from −1.0 to 0, 0.3, 0.5 V and immedeately back to −1.0 V at 50 mV/s (a), 5 mV/s (b) in 0.1 M $Na_2SO_4$, 0.01 M KCN aqueous solution and one sweep from −1.0 to +0.5 V and immedeately back at 50 mV/s (a), 5 mV/s (b) in 0.1 M $Na_2SO_4$ aqueous solution.

system [28] (see fig. 3), the positive current (corresponding to electron transfer into the silver electrode) above about 0.3 V for the pure $Na_2SO_4$ electrolyte is caused by the oxidation of silver which goes into solution as a free ion:

$$Ag(metal) \rightarrow Ag^+(solution) + e. \quad (1)$$

Only part of the dissolved quantity of $Ag^+$ is reduced in the form of metallic silver on the electrode surface – the rest has been lost by diffusion into the electrolyte. This is indicated by the relatively low negative current in the cathodic sweep (decreasing voltage versus SCE) compared to the anodic sweep (increasing voltage versus SCE).

The increase in anodic current at about −0.6 V in the 0.1 M $Na_2SO_4$ 0.01 M KCN electrolyte corresponds to the dissolution of silver as silver cyanide or silver isocyanate complexes:

$$Ag(metal) + n(CN)^- \rightarrow Ag(CN)_n^{(n-1)^-} + e, \quad (2)$$

$$Ag(metal) + n(CN)^- + n\,H_2O \rightarrow Ag(NCO)_n^{(n-1)^-} + 2n\,H^+ + (2n+1)\,e. \quad (3)$$

At about −0.3 V, a constant current density of about 400 $\mu A/cm^2$ is reached due to process (2) or (3). The observed hysteresis in this range is caused by different concentrations of silver cyanide complex ions in front of the electrode in the anodic and cathodic sweep. If the cathodic sweep is performed with $dU/dt = -50$ mV/s, some of these complexes are reduced to Ag, $(CN)^-$ (and $H_2O$). At $dU/dt = -5$ mV/s, this is no more the case.

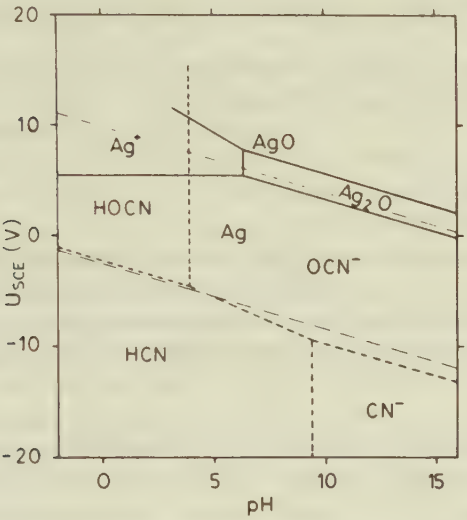



Fig. 3. Pourbaix diagrams of the systems Ag–$H_2O$ (———) and $(CN)^-$–$H_2O$ (– – –). The potentials correspond to 1 : 1 concentration of the partners of the respective redox system. Dashdotted lines correspond to the thermal equilibrium dissociation of water, upper line oxgyen evolution, lower line hydrogen evolution.

The strong increase in the anodic current at about 0.1 to 0.3 V corresponds to the formation of an $Ag_2O$ surface film by

$$2\ Ag(metal) + H_2O \rightarrow Ag_2O(solid) + 2\ H^+ + 2\ e. \qquad (4)$$

According to the Pourbaix diagram in fig. 3, at a pH value of 11, one has to expect the formation of solid $Ag_2O$ in this voltage range. The reversed reaction (4) causes the current minima in the cathodic sweeps around –0.1 V. $Ag_2O$ is not soluble in water. Nevertheless, silvercyanide complexes go into solution also in the presence of the $Ag_2O$ film as indicated by the current of about 400 $\mu A/cm^2$, on which the current maxima and minima due to reaction (4) are superimposed.

Probably the $Ag_2O$ film is dissolved at the $Ag_2O$–electrolyte interface by

$$Ag_2O + 4(CN)^- + H_2O \rightarrow 2\ Ag(CN)_2^- + 2(OH)^-, \qquad (5)$$

and is growing at the $Ag_2O$–Ag interface by reaction (4). For the following, it is important to note that metallic silver is reformed at the electrode surface when the $Ag_2O$ film is reduced at about –0.1 V.

As in the pure $Na_2SO_4$ electrolyte, one observes the onset of a further electrochemical reaction at 0.3 to 0.5 V. According to the Pourbaix diagram (fig. 3) this corresponds to

$$Ag_2O(solid) + H_2O \rightarrow 2\ AgO(solid) + 2\ H^+ + 2\ e. \qquad (6)$$

The reversed reaction (6) is responsible for the structure around +0.2 V in the cathodic sweep.

After completing the cycle to −1.0 V there is no electrochemical indication for surface films beyond monolayer thickness.

## 4. Raman measurements

After insertion of the silver sample into the electrolyte at about −1.0 V and before any voltage sweep, there was only a background signal from the electrolyte (fig. 4). The slope from 250–900 $cm^{-1}$ and the weak peaks near 1618 and 2100 $cm^{-1}$ are due to liquid water [29], the line at 982 $cm^{-1}$ is a vibration of the $SO_4^=$ ion.

However, a very strong Raman signal is obtained after stepping for 5 to 0.5 V and stepping back to voltages between −0.7 to −1.0 V. This spectrum is identical to the spectrum published by Furtak [15]. As discussed in section 6, this signal is probably due to an $Ag(CN)_3^=$ surface complex. Raman spectra from the electrode surface were taken at different points of the voltammogram in fig. 2 – that means, the sweep was stopped at several voltages within the anodic or cathodic sweep and a Raman spectrum was recorded. In the voltage range from about −0.7 to −1.0 V, the strong Raman signal was only existent after the anodic stepping described above or after the pre-treatments described in section 5. No surface specific signal was

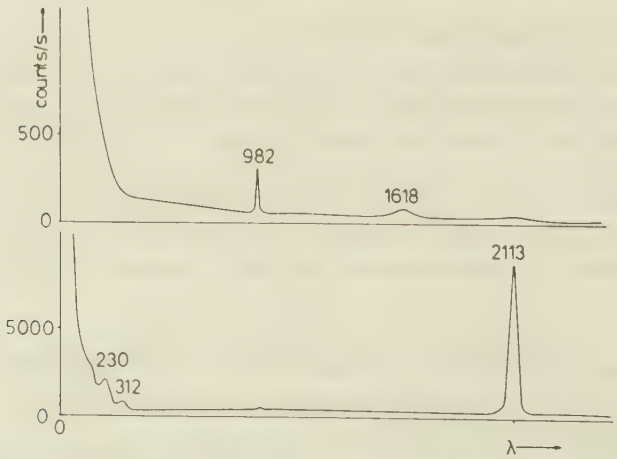



Fig. 4. Raman spectra from a polycristalline silver electrode at −1.0 V in 0.1 M $Na_2SO_4$, 0.01 M KCN aqueous electrolyte, before any anodic sweep (above) and after switching for 5 s to +0.5 V (below). Spectra have been taken in backscattering configuration without polarizer (fig. 1), with laser wavelength 5145 Å, abcissa is linear in wavelength, stokes shifts of maxima are given in $cm^{-1}$.

found in the range of dissolution of metallic silver as silver cyanide complexes (about −0.7 to 0.1 V). When an $Ag_2O$ layer was on top of the metallic silver (between 0.2 to 0.3 V), we observed sometimes two lines at 273 and 2165 $cm^{-1}$ on a higher background than that from the electrolyte. These frequencies are characteristic of bulk AgCN [6] (see section 6).

The Pourbaix diagram in fig. 3 may lead to the expectation of a Raman signal of silver isocyanate AgNCO. To check this possibility, we have precipitated AgNCO from mixing an $AgNO_3$ aqueous solution with KNCO solution. The Raman spectrum in fig. 5 shows the asymmetric stretch vibration of the linear NCO group at 1328 $cm^{-1}$, the symmetric vibration at 2270 $cm^{-1}$. (For the assignment see ref. [30].) There is no resemblance with the spectrum in fig. 4. However, when silver is electropolished in cyanide solution and exposed to air under rather poorly defined conditions, one observes a line at 1324 $cm^{-1}$ [17] which is probably due to AgNCO (see fig. 5).

In contrast to the cyanide ion, the $NCO^-$ bonds to silver via the nitrogen atom [31]. Thus the oxidation of $CN^-$ to $NCO^-$ in the adsorbed state would involve a flip over of the CN group.

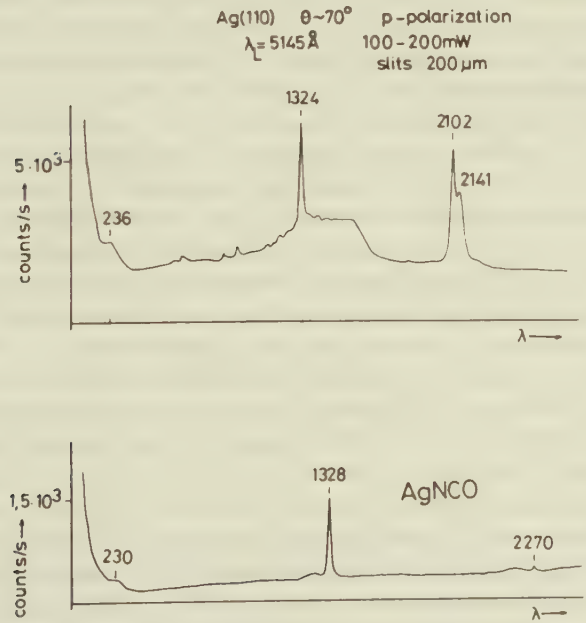



Fig. 5. Upper spectrum: Raman spectrum of a Ag(110) surface, electropolished in iar saturated solution of 5 g KCN, 9.5 g KCO 3, 13 g $KAg(CN)_2$ in 250 ml $H_2O$ at about 0.1 $A/cm^2$ for 5 min, rinsed in destilled water, exposed to air. Lower spectrum: Raman spectrum of freshly precipitated AgNCO, in aqueous medium.

### 5. The formation of a new silver surface by reduction of silver

To decide between the three possibilities to explain the necessity of the anodic sweep (see section 1), the following experiments were performed:

Starting with the silver sample in pure 0.1 M $Na_2SO_4$ electrolyte at −1.0 V, stepping for 5 to +0.5 V, KCN solution was added only afterwards at −1.0 V to yield 0.01 M KCN concentration. After adding the cyanide, the Raman spectrum was similar to the result for cyanide present during the anodic cycle (fig. 4). This excludes the first possibility, namely the exclusive formation of the silver cyanide surface complex by anodization. However, a new silver surface has been formed by reduction of $Ag^+$ (process (1)) as discussed in section 3.

The following experiment excludes a possible influence of coadsorbed oxygen: The anodic cycle was performed in 0.1 M $H_2SO_4$. Up to +0.5 V, at the pH value 0 to 1, there is no chance for oxygen evolution at the silver surface (see fig. 3). After completing the anodic cycle, the electrolyte was neutralized by 0.2 M NaOH at −0.3 V, and 0.01 M KCN added at −1.0 V. There was again a strong Raman signal like in fig. 4. In this experiment also, a new silver surface was formed.

Apparently, the necessary precondition for an enhanced Raman signal is the formation of a new silver surface: As discussed in section 3, in the 0.1 M $Na_2SO_4$ 0.01 M KCN electrolyte, metallic silver is reduced on the electrode surface only when solid $Ag_2O$ has been formed before. Therefore, a new silver surface is formed only by those anodic sweeps which have their maximum voltage above 0.2 V. Indeed, only for those sweeps does one observe the strong Raman signal around −1.0 V, provided that the cathodic sweep velocity is not much slower than 50 mV/s. When the cathodic sweep is performed too slowly, the new silver surface formed by reduction of $Ag_2O$ is dissolved by the formation of silver cyanide complexes which go into solution (reactions (2) and (3)). For instance, when the electrochemical cycle is stopped at about −0.2 V after the reduction of $Ag_2O$ and an additional charge of about 0.02 As $cm^{-2}$ is transferred by dissolution of metallic silver as cyanide complexes, and subsequently the cathodic sweep to −1.0 V is completed with 2 mV/s, the signal at 2113 $cm^{-1}$ is lost completely.

What would be different on a newly formed silver surface with respect to the original surface? The original one is either formed by etching a polycrystalline silver slug or by evaporating a silver film. In both cases one might expect, in small scales, thermodynamically stable surfaces with only a small number of silver adatoms sitting on the surface lattice planes or on surface terraces: For etched samples, these adatoms would most likely go into solution. For evaporated samples, surface atoms have a relatively high surface mobility and growth rates are only of the order of 1–10 monolayers per second. Hence, surface atoms will most probably be captured at steps and kinks and the resulting films will be smooth on atomic scale.

On the other hand, when hydrated $Ag^+$ ions are discharged at a silver electrode, this process is diffusion controlled. Surface diffusion is more difficult due to the presence of an adsorbed water layer.

This explains, first, that the growth rate determining step in electrocrystallization of silver single crystals is the linear growth of surface layers of monoatomic step height [33], and second, that the incorporation of Ag atoms at the kinks of these steps is directly from the electrolyte and not by surface diffusion of adatoms [34].

In the electrocrystallization experiment [33,34], current densities are in the range of $10^{-5}$ A $cm^{-2}$ and overpotentials in the range of some mV. Additionally there is a high concentration of $Ag^+$ in solution, so that the direct incorporation of silver atoms at kinks sites is not limited by lack of $Ag^+$ ions near the kink site.

On the other hand in the anodic stepping procedures described here, current densities are some orders of magnitude higher, overpotentials in the range of 100 mV.

As the amount of reducable $Ag^+$ is limited, the concentration of $Ag^+$ is going to zero during the reduction. Therefore, one has to expect as result of the fast reduction a high density of small nucleation centers because of low lateral growth rate and finally a non negligible surface concentration of adatoms. In this respect, it is interesting that silver has the lowest surface energy with respect to all transition and noble metals [35], and therefore the greatest stability of adatoms.

Anyway, the transformation of an originally smooth silver surface to the extremely rough surface by repeated anodic cycling [11,26] or by the dendritic growth of silver by cathodic reduction of $Ag^+$ [36] must have some intermediate state where roughness exists on an atomic scale. In the early stages, this atomic roughness may well escape the detection by methods like RHEED and optical reflection spectroscopy.

The necessary precondition of the formation of a new silver surface with atomic scale roughness is confirmed by a cathodic sweep to negative voltages up to −3.0 V in the presence of $Ag^+$ ions or $Ag(CN)_2^-$ complexes in the electrolyte. In this case, no bulk silver is dissolved like in the anodic sweep to 0.5 V but $Ag^+$ or the silver cyanide complexes are reduced to metallic silver at the silver electrode [32].

Between −1.0 and −2.0 V, in 0.1 M $KAg(CN)_2$ solution and in 0.01 M $AgNO_3$ solution, starting with a smooth electrode, about 25 monolayers of silver are reduced per second. In this case no Raman signal from a surface adsorbate can be obtained, when stepping to −1.0 V (and adding KCN to the solution in the case of the silvernitrate electrolyte). One has to conclude, that the silver electrode remains smooth.

However, if silver is reduced in the presence of the strong hydrogen evolution between −2.0 and −3.0 V, one obtains the strong Raman signal at −1.0 V. Apparently, hydrogen evolution interferes with the reduction of silver, thus leading to a rough electrode surface (the details of this process are still under investigation). On the other hand, when the silver electrode was made cathodic at −3.0 V in KCN solution, and $KAg(CN)_2$ was added at −1.0 V, the result was negative. In this case, no silver was reduced at the silver electrode.

The results of these experiments make it very unlikely that the enhancement is

due to a coadsorbate, because for anodic and cathodic sweeps the coadsorbate should be different, the enhancement effect is the same, however. The $SO_4^{=}$ ions are without any importance as was proved in less detailed experiments in 0.1 M KCl, 0.01 M KCN and 0.1 M and 0.01 M KCN electrolytes, where spectra like in fig. 4 could be obtained by suitable anodic oxidation–reduction cycles.

One should note that in this section we have discussed roughness on a much finer scale than the comparatively macroscopic roughness which couples photons with surface plasmons in the various theoretical proposals for the enhancement effect involving surface plasmons and roughness [10–12].

The hypothesis of the significance of isolated Ag atoms on the silver surface is supported by the steric arrangement of the $Ag(CN)_3^{=}$ surface complex as described in the next section, and by considerations concerning the enhancement mechanism (see sections 8 and 9).

## 6. Silver cyanide surface complexes

It is well known that the following silver cyanide complex ions may exist in aqueous solution: $Ag(CN)_2^-$, $Ag(CN)_3^{=}$, $Ag(CN)_4^{\equiv}$ [37–39]. In solid form, only AgCN [49] and salts like $KAg(CN)_2$ [41] and $K_3Ag(CN)_4$ exist [37]. The bonding of the $(CN)^-$ group to silver in the complexes is via the C atoms [40] (this follows also from structural evidence of Cu and Au cyanide complexes). Without exception, it is assumed in the literature that the $Ag(CN)_2^-$ ion in solution is linear, similar to its structure in $KAg(CN)_2$ [41]. It is also assumed that $Ag(CN)_4^{\equiv}$ is tetrahedral like the $Cu(CN)_4^{\equiv}$ tetrahedron in solid $K_3Cu(CN)_4$ [43]. The $Ag(CN)_3^{=}$ may have pyramidal symmetry $C_{3v}$ or planar symmetry $D_{3h}$. Jones and Penneman [38] proposed a tetrahedral coordination of the $(CN)^-$ groups and one water molecule around the silver atoms.

The relevant observed CN-stretch vibrations are compiled in table 1. The overall trend

$$\omega_{CN} < \omega_{Ag(CN)_4} < \omega_{Ag(CN)_3} < \omega_{Ag(CN)_2} < \omega_{AgCN},$$

may be explained by increasing bonding to silver via the $5\sigma$ orbital of the $(CN)^-$ ion [47,48]. The $5\sigma$ orbital of CO and $(CN)^-$ is a bonding orbital between the metal and the ligand, but antibonding with respect to intra ligand bonding. Therefore, increasing $5\sigma$ metal ligand bonding should increase the ligand stretch vibration frequency. This effect is compensated in cabonyles by electron backdonation into the antibonding $2\pi$ orbital of CO [47]. For cyanides, however, the antibonding nature of the $5\sigma$ orbital is much stronger than that for CO as derived from the calculation of so-called $5\sigma$ overlap populations for CO and $(CN)^-$ [48]. Therefore, the increase in the CN stretch vibration due to $5\sigma$ bonding is not fully compensated by backdonation to $2\pi$ [48], and there is a net increase of the $(CN)^-$ stretching frequency with increasing Ag–CN bonding. In solid AgCN, there are Ag–CN–Ag–

Table 1
Frequencies and assignment of CN stretching vibrations; abbreviations: IR = infrared, R = Raman, $\nu_s$ = totally symmetric mode, $\nu_a$ = non-totally symmetric mode, str = strong, m = medium

| | IR | | R | | This work (R) |
|---|---|---|---|---|---|
| $(CN)^-_{aqueous}$ | 2080 | [38] | | | 2080 ± 1 |
| $KCN_{solid}$ | | | 2096 | [6] | |
| $Ag(CN)^{\equiv}_{4aqueous}$ | 2092 | [38] | 2097 ($\nu_{symm}$, $\nu_{anti}$) | [46] | |
| | | | 2094 (dep., $\nu_{anti}$), 2098 (pol., $\nu_{symm}$) | [45] | |
| $K_3\ Ag(CN)_{4solid}$ | 2097 str | [38] | | | |
| | 2091 m | [38] | | | |
| $Ag(CN)^{=}_{3aqueous}$ | 2105 | [38] | 2108 ($g\nu_{symm}$, $\nu_{anti}$) | [46] | 2111 ± 1 ($\nu_{symm}$) |
| | | | 2107 (dep., $\nu_{anti}$), 2110 (pol., symm) | [45] | 2109 ± 1 ($\nu_{anti}$) |
| $Ag(CN)^-_{2aqueous}$ | 2135 ($\nu_{anti}$) | [38] | 2141 ($\nu_{symm}$), 2139 ($\nu_{symm}$) | [44], [46] | 2143 ± 1 |
| $K\ Ag(CN)_{2solid}$ | 2139 ($\nu_{anti}$) | [38] | 2146 ($\nu_{symm}$) | [40] | |
| | 2140 ($\nu_{anti}$) | [40] | | | |
| $Ag\ CN_{solid}$ | 2164 | [38] | 2165 | [6] | 2167 |

CN chains [49], and perhaps there is also some Ag–N bonding like in the isocyanates. If this involves also the $(CN)^-$ $5\sigma$ orbital (according to ref. [50], the $5\sigma$ orbital of $(CN)^-$ has about equal weight on the carbon and the nitrogen side), the additional $5\sigma$ bonding in AgCN would contribute to its high CN stretch vibration frequency.

For the CN stretch vibration of the $Ag(CN)_3^=$ complex, point group analysis yields for $C_{3v}(D_{3h})$ symmetry one totally symmetric $A_1(A_1')$ and a double degenerate E(E') mode, both modes Raman active, the degenerate model also infrared active. The difference in frequency between these modes is not more than 3–5 $cm^{-1}$ (see table 1) as confirmed by our own results from depolarization measurements.

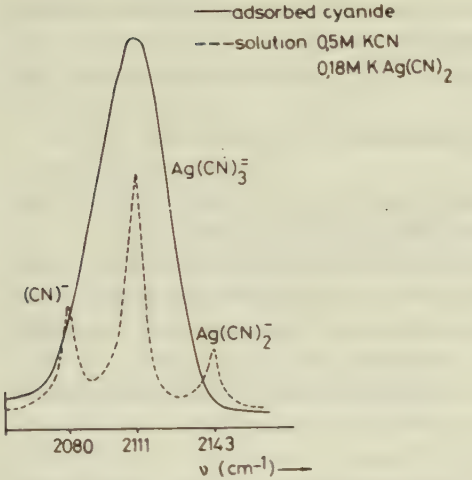
In fig. 6, we compare the spectrum of the silver-cyanide complex ions in a solution of 0.5 M KCN, and 0.18 M $KAg(CN)_2$ with the spectrum from the polycrystalline Ag electrode after the treatment described in section 5 at −1.0 V versus SCE.

At the relatively low concentration of cyanide and silver in that solution, the signal from $Ag(CN)_4^{\equiv}$ complex is missing. At higher overall concentrations, this signal appears at around 2095 $cm^{-1}$ as already observed by Chantry and Plane [46]. This is in agreement with the equilibrium constants of the silver cyanide complexes of Jones and Penneman [38].

The $CN^-$ coverage of the electrode after one cycle from −1.0 C to +0.3 V and back to −1.0 V is $(0.6 \pm 0.12) \times 10^{15}$ $cm^{-2}$ as measured with $(C_{14}N)^-$ as radioactive tracer in the 0.1 M $Na_2SO_4$, 0.01 M KCN electrolyte by Pütz and Heitbaum [51]. This is corroborated by the results of Bergman et al. [52] who find a coverage between 0.8 and $1.4 \times 10^{15}$ $cm^{-2}$ after stepping from −0.95 to +0.5 V and back for 0.1 to 20 s. (See also the older work of ref. [53].) A smooth silver (111) surface has $1.38 \times 10^{15}$ silver atoms/$cm^2$ for comparison.

The increase of the Raman cross section for the adsorbed CN with respect to free $(CN)^-$ in solution was measured to be $10^6$–$10^7$. This is of the same order as for pyridine adsorbed on silver [2]. As pointed out in sections 7 and 9 we believe that the Raman cross section is considerably increased only for those $CN^-$ ions, bound to an atomic scale surface roughness. Hence, the enhancement could even be greater.

The coincidence of the CN stretch frequency of the adsorbate and of free $Ag(CN)_3^=$ indicates that the surface adsorbate is probably a pyramidal $Ag(CN)_3^=$ complex on top of densily packed terraces which are atomically plane over some lattice constants (see fig. 7). Once there are silver adatoms on such terraces (whose possible creation has been described in section 5) such a pyramidal complex may easily be formed without distortion from its postulated $C_{3v}$ geometry in solution [38]. When three $CN^-$ ions are attached to such a silver adatom and form the $Ag(CN)_3^=$ surface complex, the Ag adatom will partly be ionized to $Ag^{+\epsilon}$. From steric considerations, the other possibilities would be an $Ag(CN)_2^-$ surface complex which would be distorted from its linear form in solution and a simple linear Ag–CN complex perpendicular to the surface.



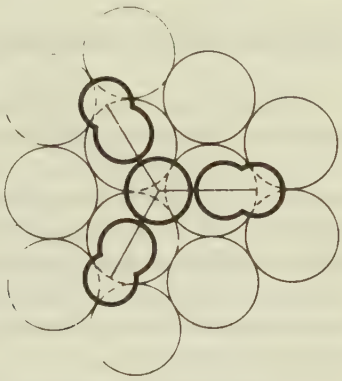



Fig. 6. Dotted line: Raman spectrum from a 0.5 M KCN, 0.18 M $KAg(CN)_2$ aqueous solution, with assignment to CN stretch vibration of $(CN)^-$, $Ag(CN)_3^{=}$ and $Ag(CN)_2^-$. Full line: Raman spectrum from the cyanide adsorbate on a polycristalline silver electrode, after electrochemical treatment see in fig. 4.

Fig. 7. Model of a $Ag(CN)_3^{=}$ surface complex on a silver (111) terrace. The $Ag^+$–N distance corresponds to the value for $KAg(CN)_2$ [41,42], the CN distance to the value found in $KAu(CN)_2$ [42]. The direction of the three CN axis with respect to the normal has been assumed like the angles between the connection lines between the middle and corner points of a regular tetrahedron. Radii correspond to Paulings covalent radii for $Ag^+$ (ca. 1.12 Å), C (ca. 0.85 Å) and N (ca. 0.75 Å).

We think that the CN stretch frequency of undistorted complexes is not much altered by adsorption because the changes in coordination involve only second nearest neighbors of the CN groups [54,55].

There are also indications for an enhanced Raman effect from other silver cyanide surface complexes: On a (110) single crystalline Ag surface, etched electrochemically in a cyanide solution and exposed to air, a Raman line was found at 2141 $cm^{-1}$ apart from one at 2102 $cm^{-1}$ (see fig. 5). This may be indicative of an $Ag(CN)_2^-$ surface complex [17] (see table 1). On might speculate that the two $(CN)^-$ groups are attached perpendicular to the direction $(\bar{1}10)$ of the edges and grooves of silver surface atoms. In the presence of an $Ag_2O$ layer, there is a Raman signal corresponding to bulk AgCN (see section 4). It is possible that this signal is due to an AgCN complex linearly coordinated to the rough silver surface sitting underneath the $Ag_2O$ layer.

The Ag–CN stretching and Ag–C–N bending frequencies have to be expected by analogy to data from $Ag(CN)_2^-$ [40] and $Cu(CN)_4^{=}$ [57] between 200 and

400 $cm^{-1}$. These vibrations probably account for the observed peaks at 230 and 312 $cm^{-1}$ in fig. 4, though an analysis is not yet possible.

## 7. The significance of atomic scale surface roughness

We have shown that an enhanced Raman signal from adsorbed cyanide is only found after formation of a silver surface which is rough on an atomic scale.

In this work, roughness has been created by electrochemical means, but apart from this, the electrolytic environment of the surface adsorbate seems to be unimportant. Therefore, other ways to produce atomic roughness should also yield the same results for the given system.

This is corroborated by previous results of one of the authors [6]: when a silver surface is mechanically polished in air, one observes a strong Raman signal due to adsorbates out of the air.

One might argue that cyanide is only adsorbed on a rough surface and hence the enhanced Raman signals can only be observed form a roughened surface.

This is ruled out by the measurements of Pütz and Heibaum [51]: On a smooth silver electrode, exposed to the electrolyte for 5 min at −0.65 V, one finds a $CN^-$ coverage of $(0.83 \pm 0.16) \times 10^{15}$ $cm^{-2}$, and after a cycle from −1.0 to 0 V back a coverage of $(0.78 \pm 0.15) \times 10^{15}$ $cm^{-2}$ comparable to the coverage after the anodic roughening cycles. (See section 6.)

Finally, one might argue that only a special silver cyanide surface complex shows the enhancement effect (e.g. $Ag(CN)_3^=$) and that this complex does not exist at smooth surfaces. We think that this is very unlikely because we have presented evidence for an enhanced Raman effect also for other adsorbed silver cyanide complexes (AgCN, $Ag(CN)_2$), see section 6. Fig. 5 shows an enhancement also for silver surface complexes with NCO and the carbonate group [6]. Raman enhancement has been found for many molecules adsorbed to silver but only after the anodic cycle treatment [2,23].

Therefore, we conclude that roughness on an atomic scale is crucial for the occurrence of an enhanced Raman effect. We conjecture that, once a molecular group is bound to an adatom, a step or any other kind of atomic scale surface roughness, the Raman effect will be enhanced.

In the next section, we will give a short outline of a model which explains the enhanced Raman effect by the atomic scale surface roughness.

## 8. Roughness induced electronic Raman scattering

It was first pointed out by one of the authors [17] that a Raman signal from the vibrations of an adsorbate is always superimposed on a strong background. For instance in fig. 4, the general background in the enhanced spectrum is stronger than

the Raman signal from the electrolyte. It was first conjectured by this group [17] that this might be due to roughness induced electronic Raman scattering [17,19]. Like Burstein and co-workers [19], we observed that the background signal is completely depolarized.

We think that the background is mainly caused by third order electronic Raman scattering described by

$$\sigma(\omega_k) \sim \left| \sum_{i,j} \frac{\langle 0|H_{ep}|j\rangle\langle k,j|H_{ee}|i\rangle\langle i|H_{ep}|0\rangle}{(\omega_L - \omega_k - \omega_j)(\omega_L - \omega_i)} + \text{time ordered terms} \right|^2 . \quad (7)$$

In (7), $\sigma(\omega_k)$ is the Raman cross section for the Stokes shift $\omega_k$, $\omega_L$ is the laser frequency, $i, j$ and $k$ denote electron hole pairs, $H_{ep}$ corresponds to the $e(pA + Ap)/2mc$ term of electron–photon interaction and $H_{ee}$ is the electron–electron interaction. $H_{ep}$ and $H_{ee}$ are different from the corresponding quantities in the bulk metal or in the free electron gas since additional momentum is available for scattering of the electron hole pairs $i$ and $j$ at the adatoms or at other atomic scale surface roughness. This may be made plausible by the following arguments:

In the bulk of a nearly free electron metal scattering of electrons by the atomic cores is weak because momentum transfer is restricted to reciprocal lattice vectors and the form factors for these processes turn out to be small. This is not true for adatoms. In this case, the broken lattice symmetry allows any momentum transfer and the form factors will be much larger for a wide range of momentum transfer. Such scattering processes account also for the well known increase of the resistivity of thin metallic films if the surface is rough on an atomic scale [59].

Because of the relaxation of the momentum conservation rule, the electron hole pairs $i, j, k$, for which the matrix elements in (7) are non zero, do extend over the whole single particle excitation band, whereas with momentum conservation, only very small portions of the single particle excitation band would be involved in (7). With relaxation of the momentum conservation, matrix elements do exist also for those electron hole pairs, for which the denominators in (7) become zero. As explained by Martin and Falicov [60], a cross section like in formula [7] for a continuum of intermediate states $i$ and $j$ is resonant. For constant numerator it is proportional to the square of the product of the electronic susceptibilities at $\omega_L$ and $\omega_L - \omega_k$. In our case, these susceptibilities would correspond to the additional surface susceptibility by the formation of atomic scale roughness.

There exists also an analogy to the resonant Raman scattering from dyes, which also have a broad continuum of electronic excited states. In this case, the cross section could be considered as analogous to formula (7), where Hep is replaced by the interaction of photons with the valence electrons of the dye molecule, and $H_{ee}$ by the interaction of these valence electrons with the dye molecule vibrations, $i$ and $j$ would correspond to excited vibronic states, Hence we conclude by analogy, that the first term in (7) is resonant. As the directions of the vector potential $A$ of the incident light in $\langle i|H_{ep}|0\rangle$ and of the scattered light in $\langle 0|H_{ep}|j\rangle$ are uncorrelated, the scattered radiation wil be depolarized.

More experimental evidence for the existence of roughness induced electronic Raman scattering will be presented elsewhere [61].

## 9. Roughness induced enhancement of the Raman scattering from adsorbates

Like Chen and Burstein [19] we observed that the Raman line of the CN stretch mode (see fig. 4) is completely depolarized like the background. We think that this indicates a common origin of the enhancement of the Raman scattering cross section of the vibrations of the adsorbate and of the background signal (see also Chen and Burstein [19]). Our model is within the philosophy of local scattering processes of electron hole pairs as outlined by Burstein et al. [13,58]. However, starting from our experimental results, we put more emphasis on the local roughness. We propose that the cross section is given by formula (8)

$$\sigma(\omega_v) \sim \left| \sum_{i,j} \frac{\langle 0|H_{ep}|j\rangle\langle 1,j|H_{ev}|0,i\rangle\langle i|H_{ep}|0\rangle}{(\omega_L - \omega_v - \omega_j)(\omega_L - \omega_i)} + \text{time ordered terms} \right|^2 , \qquad (8)$$

$H_{ev}$ is the interaction between metal electrons and the vibration of frequency $\omega_v$ of the adsorbate. 0 and 1 in the matrix element $\langle 1, i|H_{ev}|0, i\rangle$ denote the number of vibrational quanta $\omega_v$ in the adsorbate. Because of the relaxation of the momentum conservation by the presence of the adatom, to which the adsorbate is bound, the interaction is much stronger than for an adsorbate bound to a smooth part of the surface. One should note that the relaxation of the momentum conservation rule for the $H_{ep}$ matrix elements in formula (8) is caused by the adatom to which the adsorbate is bound. The arguments about the influence of the relaxation of the momentum conservation on $H_{ep}$ with respect to formula (7) also apply to formula (8).

In the case of silver cyanide complexes, an experimental evidence for the strength of $H_{ev}$ is given by the tenfold increase in infrared absorbance by the $CN^-$ stretch vibration when $CN^-$ is bound to $Ag^+$ in solution [38]. Jones [47] explained this by dynamic charge transfer from the $CN^-$ group to $Ag^+$. In the case of silver cyanide surface complexes, one might expect a dynamic charge transfer from $CN^-$ via $Ag^+$ to the Ag metal. (This corresponds to mechanism b for $H_{ev}$ in ref. [13]).

The proposed mechanism is not necessarily in contradiction to the experimentally observed frequency variation of the Raman cross section of pyridine adsorbed to silver, and the corresponding variation of the electro-reflectance coefficient with the frequency of the laser light measured by Pettinger, Wenning and Kolb [25]. (See also ref. [62].) As already pointed out in ref. [17], the atomic scale surface roughness will also induce additional absorption in the visible spectral range.

In our simple model, these roughness induced absorption processes are proportional to $|\langle e|H_{ep}|0\rangle|^2$ where $e$ denote electron hole pairs with excitation energy $\hbar\omega_1$. The matrix element $\langle e|H_{ep}|0\rangle$ is similar to the matrix elements $\langle i|H_{ep}|0\rangle$ and $\langle k|H_{ep}|k,j\rangle^*$ in formulae (7) and (8) in the case of resonance because then the

electron hole pairs $i$ and $j$ have about the exitation energy $\hbar\omega_1$. Or, in different words: When the $H_{ev}$ matrix element in (8) does not vary much with $\omega_i$ and $\omega_j$, $\sigma(\omega_v)$ and $\sigma(\omega_k)$ will show the same dependence on $\omega_L$. As explained in section 8, $\sigma(\omega_k)$ is approximately proportional to the fourth power of the roughness and adsorbate induced surface susceptibility.

The variation of the matrix elements with $\hbar\omega_1$ will depend on the variation with $\omega_L$ of the form factors mentioned in section 8. This effect can be incorporated in our simple model when $\langle i|H_{ep}|0\rangle$ is evaluated for the particular adsorbate–adatom–metal complex.

## 10. Comments

After havening presented a possible explanation for the enhancement in sections 8 and 9, a discussion of some other hypothesis seems necessary and in order [63].

### *10.1. Resonant Raman effect by coupling to surface plasmons [10–12]*

Raman scattering experiments on pyridine adsorbed on silver and gold sol particles have been performed by Creighton, Blatchford and Albrecht [5]. According to these authors, their experiments confirm, that surface plasma oscillations are involved in the intense Raman scattering. The main argyment was the following: The sol particles showed an absorption spectrum with two maxima. According to Mie's scattering theory each maximum corresponds to a special particle diameter. The Raman cross section, taken as function of the exciting laser frequency matches qualitatively the cross section for elastic light scattering for the particles with greater diameter, as calculated from Mie's theory.

However, Creighton et al. give no explanation, why the analogous signal for the particles of smaller size was not observed at all. These experimental observations may also be explained in the following way: The excitation spectrum of the Raman cross section is the product of the macroscopic electrodynamic Mie scattering cross section and the excitation spectrum of the microscopically enhanced Raman cross section, as observed for pyridine on relatively smooth plane silver surfaces by Creighton et al. [62] and by Pettinger et al. [25]. The latter spectrum shows approximately a twentyfold stronger cross section at 600 nm than at 450 nm. (This cannot be explained by surface roughness coupling of light to surface plasmons, because this effect would be strongest near 360 nm.) Therefore, one would not expect a significant contribution from the silver sol particles of smaller size, because of the lower Mie scattering cross section and the low microscopic enhancement.

We consider a strong coupling of surface plasmons to adsorbates as very unlikely [64], because surface plasmon polaritons on a silver surface are delocalized on the scale of the adsorbate dimensions – they extend into the vacuum (or the liquid electrolyte) several thousand Å, and into the metal about 200–300 Å [65]. Only at

the limiting frequency $\omega_{sp}$ (corresponding for silver to 360 nm) the surface plasmons are fairly localized. Hence, only for adsorbates with an electronic excitation near $\omega_{sp}$ would one expect strong coupling between adsorbate and surface plasmons [66].

*10.2. Image dipole effects.*

King, Van Duyne and Schatz [9] have proposed a model, in which the dynamical dipolar moment of the adsorbate, induced by the laser beam is enhanced by the presence of the image dipole. The enhancement factor $F$ is given by

$$F = \tfrac{3}{4}[1 + \gamma(\omega_L)^2] \left| 1 - \frac{\gamma(\omega_L)\,\alpha_e(\omega_L)}{4R^3} \right|^{-4},$$

$$\gamma(\omega_L) = \frac{\epsilon_m(\omega_L) - \epsilon_l(\omega_L)}{\epsilon_m(\omega_L) + \epsilon_l(\omega_L)}. \tag{9}$$

In (9), $\alpha_e(\omega_L)$ is the electronic polarizability of the adsorbate, $\epsilon_m(\omega_L)$ and $\epsilon_l(\omega_L)$ are the dielectric functions of the metal and the liquid electrolyte, all taken at the laser frequency $\omega_L$. $R$ is the distance adsorbate to metal surface. For small $R$, $F$ can reach values of $10^5$ to $10^6$.

Within the same model, the softening of the vibrational frequency $\omega_0$ of the free adsorbate by the influence of the image dipole has been calculated by Lucas and Mahan [67]:

$$\omega = \omega_0 \{1 - \gamma(\omega)\,\alpha_v(0)/[4R^3 - \alpha_e(\omega)]\}^{1/2}. \tag{10}$$

Because $\gamma(\omega) \approx \gamma(\omega_L)$ and $\alpha_e(\omega) \approx \alpha_e(\omega_L)$, $F$ and the vibrational softening $S = (\omega_0 - \omega)/\omega_0$ are correlated.

For typical values $\alpha_e \sim 2$ Å$^3$ and $\alpha_v(0) \sim 0.05$ Å$^3$, one obtains $S = 0.2$ for $F = 10^5$ and $S = 0.8$ for $F = 10^6$. Near the maximum value of $F$, the molecule dissociated. However, Jeanmaire and Duyne [2] observed for pyridine on silver $S < 10^{-2}$ [54], but $F > 10^5$, which is not easily reconciled with the image dipole model [9,67]. Also the Raman experiments by Allen and Van Duyne on different cyanopyridines [68] do not show the strong dependence of the CN stretch signal on the distance $R$ of the cyanide group from the metal surface according to formula (9), provided that the adsorbtion geometries as proposed in ref. [68] are correct.

The image dipole theory of King, Van Duyne and Schatz [9] is a good approximation to Efrima and Metiu's classic theory of light scattering by a molecule located near a solid surface [69]. In this sense, the arguments given above also hold for this theory.

## 11. Conclusion

The results of this paper may be summarized as follows:
(1) A strong Raman enhancement for an adsorbate on a silver surface is only possible when the adsorbate is bound to an atomic scale surface roughness, e.g. an adatom.
(2) The relaxation of the momentum conservation rule for scattering of metal electrons from an atomic scale surface roughness causes resonance Raman scattering at metal electrons and adsorbate vibrations.

This mechanism is a local one which is definitely different from models involving surface roughness induced surface plasmons [10–12].

The strength of the resonance effect will depend on the electron adatom scattering form factors. We conjecture that the proposed roughness induced enhancement mechanism should also exist for other metals besides Ag, Au, Cu, and Pt, for instance on Al. An adsorbate on a smooth surface is also a "roughness on atomic scale". In general, the form factor for electron scattering from the adsorbate will be weaker than from an adatom, and therefore, the Raman cross section will not be increased so much. This is confirmed for atmospheric contaminants and cyanide on silver [6]: An evaporated smooth silver film exposed to air and cyanide solution will be covered at least with one monolayer of adsorbates, but no Raman signal could be detected (see also section 7).

Nevertheless, we do not exclude the possibility that the mechanisms mentioned in the introduction and in ref. [59] may cause some enhancement of the Raman cross section of adsorbates on smooth surfaces in special cases. Even so, we think that the resonance effect, introduced by the atomic roughness of the metal surface, is the most important enhancement mechanism.

## Acknowledgements

We would like to thank W. Pütz and J. Heitbaum for performing the radiochemical measurement; F.E. Aussenegg, J.G. Bergman, E. Burstein, J. Heitbaum, P.J. Hendra, R.M. Hexter, D.M. Kolb, A. Lucas, B. Pettinger, W. Richter, W. Schaich, J.W. Schultze and R. Van Duyne for discussions and J.G. Bergman, E. Burstein, J.A. Creighton, T.E. Furtak, M.V. Klein, S.L. McCall and M. Moskovits for sending us their results prior to publication.

## Note added in proof

Bruce Laube (United Technologies Research Center, East Hartford, Connecticut 06108, USA) has presented experimental data to us, indicating that the structures in the voltammograms (fig. 2), which we have assigned to $Ag_2O$, are probably due

to AgCN. In this case, in eqs. (2) and (3), $n$ is greater than 1; eq. (4) should be replaced by Ag(metal) + $CN^- \rightarrow$ AgCN(solid film) + e; and eq. (5) should be replaced by AgCN(solid film) + $(n-1)$ $CN^- \rightarrow Ag(CN)_n^{(n-1)}$(aqueous). As the important point of our reasoning is the observation of the Raman signal after the reduction of a surface film (be it $Ag_2O$ or AgCN), our conclusions do not depend on this particular point.

## References


[1] M. Fleischmann, P.U. Hendra and A.J. McQuillan, Chem. Phys. Letters 26 (1974) 163.
[2] D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 1.
[3] M.G. Albrecht and J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5215.
[4] B. Pettinger and U. Wenning, Chem. Phys. Letters 56 (1978) 253.
[5] J.A. Creighton, C.G. Blatchford and M.G. Albrecht, J. Chem. Soc. Faraday II, 75 (1979) 790.
[6] A. Otto, Surface Sci. 75 (1978) L392.
[7] T.H. Wood and M.V. Klein, J. Vacuum Sci. Technol. 16 (1979) 459.
[8] R. Van Duyne, J. Physique (Paris) Suppl. C5 (1977) 239.
[9] F.W. King, R. Van Duyne and G.C. Schatz, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4472. S. Efrima and H. Metiu, Chem. Phys. Letters 60 (1978) 59.
[10] M.R. Philpott, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1812.
[11] R.M. Hexter and M.G. Albrecht, Spectrochim. Acta 35A (1979) 233.
[12] M. Moskovits, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4159.
[13] E. Burstein, Y.J. Chen and S. Lundquist, Bull. Am. Phys. Soc. 23 (1978) 30; E. Burstein, Y.J. Chen, C.Y. Chen, S. Lundquist and E. Tossatti, Solid State Commun. 29 (1979) 567.
[14] J.I. Gersten, R.L. Birke and J.R. Lombardi, Phys. Rev. Letters 43 (1979) 147.
[15] T.E. Furtak, Solid State Commun. 28 (1979) 903.
[16] R. Fuchs, Bull. Am. Phys. Soc. 24 (1979) 339.
[17] A. Otto, in: Proc. Intern. Conf. on Vibrations in Adsorbed Layers, Jülich, 1978, reprint available upon request.
[18] S.L. McCall and P.M. Platzman, Bull. Am. Phys. Soc. 24 (1979) 340, and preprint.
[19] C.Y. Chen and E. Burstein, Bull. Am. Phys. Soc. 24 (1979) 341.
[20] F.R. Aussenegg and M.E. Lippitsch, Chem. Phys. Letters 59 (1978) 214.
[21] T.E. Furtak, Solid State Commun. 23 (1977) 373.
[22] B. Pettinger, private communication.
[23] P.J. Hendra and M. Fleischmann, in: Topics in Surface Chemistry, Eds. E. Kay and P.S. Bagus (Plenum, New York, 1978) and references therein.
[24] G. Hagen, B. Simic Glavaski and E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 88 (1978) 269.
[25] B. Pettinger, U. Wenning and D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 82 (1978) 1326.
[26] G. Albrecht, J.F. Evans and J.A. Creighton, Surface Sci. 75 (1978) L777.
[27] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques (Gauthier-Villars, Paris, 1963).
[28] A.J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. VII (Dekker, New York, 1976).
[29] M. Moskovits and K.H. Michaelian, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2306.
[30] T.C. Waddington, J. Chem. Soc. (1959) 2499.
[31] D. Britton and J.D. Dunitz, Acta Cryst. 18 (1965) 424.
[32] W. Vielstich and H. Gerischer, Z. Physik. Chem. 4 (1955) 10.
[33] E. Budewski, W. Bostanoff, T. Vitanoff, Z. Stoinoff, A. Kotzewa and R. Kaischew, Phys. Status Solidi 13 (1966) 577.

[34] V. Bostanov, G. Staikov and D.K. Roe, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1301.
[35] J. Schmit and A.A. Lucas, Solid State Commun. 11 (1972) 419;
J. Friedel, Ann. Physique (Paris) 6 (1976) 262.
[36] J.P. Young, Plating 54 (1967) 272.
[37] H. Bassett and A.S. Corbet, J. Chem. Soc. 125 (1924) 1660.
[38] L.H. Jones and R.A. Penneman, J. Chem. Phys. 22 (1954) 965.
[39] R.M. Izatt, H.D. Johnston, G.W. Watt and J.J. Christensen, Inorg. Chem. 6 (1967) 132.
[40] L.H. Jones, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1578.
[41] J.L. Hoard, Z. Krist. 84 (1933) 231, confirmed in ref. [42], see also ref. [40].
[42] A. Rosenzweig and D.T. Cromer, Acta Cryst. 12 (1959) 709.
[43] R.B. Roof, Jr., A.C. Larson and D.T. Cromer, Acta Cryst. B24 (1968) 269.
[44] L.H. Jones, Spectrochim. Acta 19 (1963) 1675.
[45] R. Gaufrès, Compt. Rend. (Paris) 252 (1961) 3227.
[46] G.W. Chantry and R.A. Plane, J. Chem. Phys. 33 (1960) 736.
[47] L.H. Jones, Inorg. Chem. 2 (1963) 777.
[48] R.L. DeKock, A.C. Sarapu and R.F. Fenske, Inorg. Chem. 10 (1971) 38.
[49] C.D. West, Z. Krist. 90 (1935) 555.
[50] K.M. Griffing and J. Simons, J. Chem. Phys. 64 (1976) 3610.
[51] W. Pütz and J. Heitbaum, Inst. Physikalische Chemie, Univ. Bonn, unpublished result.
[52] J.G. Bergman, J.P. Heritage, A. Pinzcuk, J.M. Worlock and J.H. McFee, Chem. Phys. Letters.
[53] K. Schwabe, K. Wagner and Ch. Weissmantel, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 206 (1957) 309; F. Cabanè-Brouty and J. Oudar, Compt. Rend. (Paris) 254 (1962) 471.
[54] A small change in vibrational frquencies is consistent with Raman enhancement: for pyrydine on silver, the breathing modes are changed only by 3 $cm^{-1}$ by adsorption [2].
[55] A cluster calculation for CO on Ni [56] may provide further evidence: second layer Ni atoms have little influence on the CO stretch frequency.
[56] P. Politzer and S.D. Kasten, J. Phys. Chem. 80 (1976) 385.
[57] L.H. Jones, J. Chem. Phys. 29 (1958) 463.
[58] C.Y. Chen, E. Burstein and S. Lundquist, Solid State Commun. 32 (1979) 63; E. Burstein, C.Y. Chen and S. Lundquist, in: Proc. US-USSR Symp. on The Theory of Light Scattering in Condensed Matter, New York, 1979 (Plenum)
[59] M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Letters 4 (1964) 73.
[60] R.M. Martin and L.M. Falicov, in: Light Scattering in Solids, Ed. M. Cardona (Springer, 1975).
[61] A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs and I. Pockrand, Surface Sci. 92 (1980) L55.
[62] J.A. Creigthon, M.G. Albrecht, R.E. Hester and J.A.D. Matthew, Chem. Phys. Letters 55 (1978) 55.
[63] We have included this section, following the suggestion of one referee.
[64] A. Otto, in: Proc. Intern. Conf. on Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid–Electrolyte Interface, 1979, to be published.
[65] A. Otto, in: Advances in Solid State Physics, Vol. XIV, Eds. O. Madelung and H.J. Queisser (Pergamon, 1974);
A. Otto, in: Optical Properties of Solids, New Developments, Ed. B.O. Seraphin (North-Holland, Amsterdam, 1976).
[66] H. Morawitz, in: Proc. NATO Summer School, 7th Course Intern. School of Quantum Electronics (1977).
[67] A.A. Lucas and G.D. Mahan, Theory of Vibrations in Adsorbed Layers, preprint.
[68] C.S. Allen and R.P. Van Duyne, Chem. Phys. Letters 63 (1979) 455.
[69] S. Efrima and H. Metiu, J. Chem. Phys. 70 (1979) 1602, 1939, 2297.

Anhang 2

Surface Science 101 (1980) 348–354
© North-Holland Publishing Company

# SURFACE ENHANCED LIGHT SCATTERING FROM SILVER ELECTRODES: BACKGROUND AND CN STRETCH VIBRATION

J. TIMPER, J. BILLMANN, A. OTTO and I. POCKRAND
*Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany*

Received 26 October 1979; accepted for publication 21 December 1979

We report on the dependence of the background signal and the stretch vibration signal of cyanide adsorbed at a silver electrode on the amount of reduced charge in the anodic cycle, on potential, and on time. The results are discussed with respect to proposed enhancement mechanisms, especially within the resonant Raman model, involving atomic scale surface roughness.

## 1. Introduction

As became apparent at the Snowmass conference [1] during the discussion session on the enhanced Raman effect of adsorbates on metal electrodes [2, 3] (and references therein) [4], no general agreement on its origin was reached. However, most of the researchers active in the field agreed that some kind of roughness of the electrode surface is important. But again, no agreement was found on the scale of this roughness. It has been suggested, that bumps on the surface of a couple of 100 Å diameter [5], discontinuous island films [6], relatively well ordered patterns of microclusters [7] or atomic scale roughness (for instance by adatoms) [3] are responsible for the enhancement.

We have proposed a model [3, 8] in which atomic scale roughness (e.g. adatoms) relaxes the momentum conservation rule in photon–electron, electron–electron and electron–adsorbate interaction. This leads to resonant Raman scattering from metal electrons yielding an unstructured background in the Raman spectra [8] and a resonant scattering from vibrations of adsorbates, chemisorbed to adatoms or atomic scale roughness. The same model may explain [9], why no vibrational multiples are observed, contrary to the usual resonant Raman scattering. This short communication is an extension of the work published previously [3, 8]. In sections 2 and 3 we report further experimental observations, which we will discuss in the framework of our model.

## 2. The background

We have measured the intensity of the background in the absence of any adsorption in pure 0.01M aqueous KOH solution at a potential of −1.0 V versus SCE. In fig. 1 the intensity of the background at 2680 $cm^{-1}$ is plotted versus the thickness d of the silver layer, oxidized to $Ag_2O$ and subsequently reduced in an oxidation–reduction cycle. The cycles were performed in the following way: The potential was stepped from −1.0 to +0.32 V until the charge corresponding to the given d was accumulated, and then stepped back to −1.0 V. The different cycles for increasing d were performed subsequently with the same polycrystalline silver film electrode. (Note, that $d$ is not an integrated value over all previously performed cycles.)

For $d = 0$ the signal is mainly due to Raman scattering from water. The background signal reaches a maximum at $d \approx 60$ Å and drops again somewhat at greater $d$. Qualitatively similar intensity versus $d$ curves have been reported for the vibrational Raman line of pyridine on silver electrodes [10]. We interpret the background signal as electronic Raman scattering caused by atomic scale surface roughness [3]. Apparently, the surface density of atomic scale surface roughness reaches a maximum value, which may depend on the choosen roughening procedure. One may speculate that for greater $d$ the reformed silver film is microcrystalline and contains more kink and edge sites, to which adatoms diffuse, thus reducing the density of adatoms and adatom clusters.

It has been pointed out, that the background might be luminescence [11, 12]. Clearly, it cannot be luminescence due to electron–hole recom-

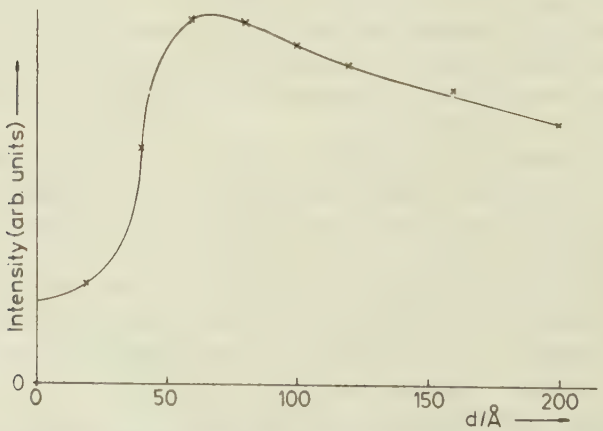



Fig. 1. Increase of background intensity with displaced amount of silver. Sample: evaporated Ag film; solution: 0.01M KOH. Raman frequency: 2680 $cm^{-1}$. Laser wavelength: 5145 Å.

bination with the hole on an adsorbate, because no adsorbates are present in our case [8].

In a very interesting work with picosecond Raman gain spectroscopy on the cyanide/silver system, Heritage et al. [14] found different transient behaviour for the CN stretch signal and the background, from which they concluded that the background was luminescence.

To our opinion, the assignment of the background to either Raman scattering or luminescence needs the experimental decision between resonant Raman scattering (RRS) and hot luminescence (HL). We will discuss this point in a future publication.

Our preliminary experimental results concerning the time and potential dependence of the background are similar to the measurements of the intensity of the stretch vibration of adsorbed cyanide, described in the next section.

## 3. Time and potential dependence of the intensity of the CN stretch vibration

We were working under the same conditions as described in ref. [3] (0.1M $Na_2SO_4$ plus 0.01M KCN electrolyte).

### *3.1. Time dependence*

We never observed a change in frequency of the CN stretch vibration for times longer than 30 s after completing the activation cycle. Therefore, we were able to set the spectrometer to 2111 $cm^{-1}$ with 5 $cm^{-1}$ slitwidth and measured the change of intensity with time after the anodic activation cycle [3]. Simultaneously we recorded the change in Rayleigh intensity.

The time dependence of the Raman line (fig. 2) can be interpreted as the effect of two competing processes:

(1) Additional formation of adsorbate/adatom surface complexes – most of them already existing after the reduction of the AgCN layer [3, 15]. The surface complex with the vibration at 2111 $cm^{-1}$ has been assigned to $Ag(CN)_3^{2-}$ [16, 3, 15].

(2) Reconstruction of the silver electrode surface by migration of silver adatoms to more stable sites, like kinks, steps and microclusters.

The time dependence changes with different types of activation and different types of samples. This will be investigated in more detailed experiments.

Note the different time dependence of the elastic scattered intensity. The

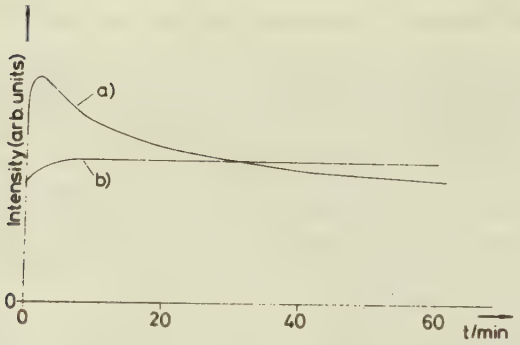



Fig. 2. Time evolution of the Raman intensity at the cyanide adsorbate stretch vibrational frequency (2111 $cm^{-1}$) (curve a, full scale $3 \times 10^4$ cps) and the Rayleigh intensity (curve b). Sample: polycrystalline Ag slug in 0.01M KCN, 0.1M $Na_2SO_4$, at $U = -1.0$ V. Activation: +0.5 V for 5 s, starting at $t = 0$. Laser power: ca. 100 mW; wavelength: 5145 Å.

source of this Rayleigh scattered light is surface roughness on the lateral scale of the wavelength of the scattered light (ref. [17] and references therein).

If the enhancement of the Raman signal was due to the same relatively macroscopic roughness, it should have the same time dependence as the Rayleigh signal. This is not the case. We take this as an indication that "macroscopic" roughness is not the important condition for the Raman enhancement.

### *3.2. Potential dependence of the intensity*

As for the case of the time dependence we set the spectrometer to the CN stretch vibrational frequency of the adsorbate, now sweeping the voltage in a repetitive mode from −1.0 to −0.8 V, to −1.2 and −1.0 V versus SCE. The sweep velocity of $\Delta u/\Delta t = 220$ mV/s is fast compared to the time dependence described in subsection 3.1). Our result shown in fig. 3, corroborates that of Furtak [18].

The intensity is only a function of voltage, but not of sweep direction. The voltammogram between −0.8 and −1.2 V shows constant current due to the charging of the double layer capacity. From this two facts we conclude that the change in intensity cannot be due to reversible adsorption. We think [8] that the voltage dependence results from a modulation in electron

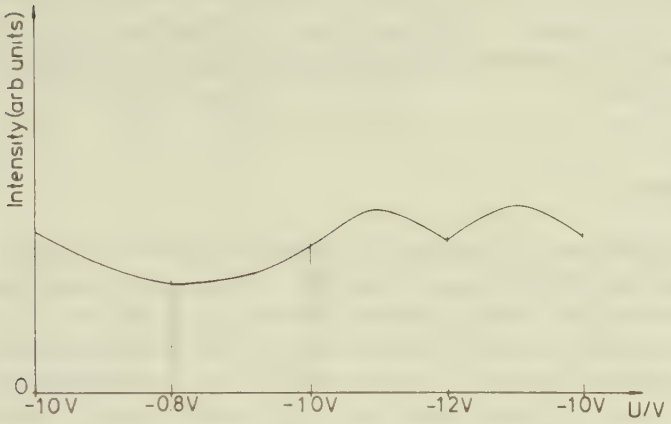



Fig. 3. Potential dependence of the Raman intensity at the cyanide adsorbate stretch vibrational frequency (2111 $cm^{-1}$, with 2 $cm^{-1}$ slit width). Sweep: $-1.0\,V \rightarrow -0.8\,V \rightarrow -1.2\,V \rightarrow 1.0\,V$, with $\Delta U/\Delta t = 220$ mV/s, repetitive sweeps. Sample: polycrystalline Ag slug in 0.01M KCN, 0.1M $Na_2SO_4$, after an activation ($U = +0.5$ V for 5 s). Laser wavelength: 5145 Å.

density in the surface. (The experimental evidence for this modulation by the study of surface plasmon polariton dispersion has been reviewed in ref. [19].)

More positive voltage means a depletion of electron density and thus a decrease of the number of scattering events of sp type electrons at the atomic scale surface roughness. According to our model [3], this will decrease the Raman signal.

In other models, involving surface plasmons polaritons (SPP) type resonances due to a more macroscopic roughness, surface depletion of electronic charge should not have much influence, because the effect on these resonances is small. (See the review on SPP resonance on plane electrodes in ref. [19].)

In all the reported experiments for pyridine on silver, qualitatively a corresponding potential dependence was found: Decreasing intensity for increasing positive potential. The intensity of the cyanide signal cannot be studied at voltages more positive than $-0.8$ V because in the 0.1M $Na_2SO_4$/0.01M KCN electrolyte silver is dissolved above $-0.8$ V [3].

Further evidence for the proposed mechanism however comes from preliminary experiments on silver in pure KOH, where the decrease of background intensity with increasing voltage can be observed over a larger potential interval ($-1.0 < U < -0.5$ V). According to our model [3], the same arguments should apply to both the CN signal and the background.

We cannot yet explain why the intensity decreases again at more negative ($U < -1.1$ V) voltages. A corresponding behaviour has been observed for the dispersion of surface plasmon polaritons on silver electrodes without adsorbates [19].

## 4. Conclusion

We consider both the potential and time dependence of the Raman signal as an important clue to the understanding of the enhancement mechanism. In our opinion the results presented in this paper indicate a rather local enhancement mechanism, involving both atomic scale roughness [3] and electron hole pair adsorbate interactions [20]. The assignment of the background to resonant Raman scattering or hot luminescence is still a matter of debate, see section 2. However, whatever the outcome will be, the essential basis of our model [3], namely strong electron–photon and electron–adsorbate coupling by atomic scale surface roughness, would hold in each case.

## Acknowledgement

One of us (A.O.) has profited from discussions with R.K. Chang.

## References

[1] Intern. Conf. on Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid–Electrolyte interface, Discussion session on the giant Raman effect, E. Burstein presiding.
[2] R. Van Duyne, in: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. 4, Ed. C.B. Moore (1978) ch. 5.
[3] J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 153.
[4] C.J. Tsang, J.R. Kirtley and J.A. Bradley, Phys. Rev. Letters 43 (1979) 772.
[5] M. Moskovits, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4159.
[6] C. Chen, I. Davoli, G. Ritchie and E. Burstein, Surface Sci. 101 (1980) 363.
[7] B. Pettinger, U. Wenning and H. Wetzel, Surface Sci. 101 (1980) 409.
[8] A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs and I. Pockrand, Surface Sci. 92 (1980) L55.
[9] A. Otto, in: Proc. 6th Solid-Vacuum Interface, Delft, 1980, to be published in Appl. Surface Sci.
[10] B. Pettinger and U. Wenning, Chem. Phys. Letters 56 (1978) 253.
[11] R.L. Birke, J.R. Lombardi and J.I. Gersten, Phys. Rev. Letters 43 (1979) 71.
[12] E. Burstein, C.Y. Chen and S. Lundquist, in: Proc. Joint US–USSR Symp. on Theory of Light Scattering in Condensed Matter (Plenum, New York, 1979).
[13] R.K. Jain and J.P. Heritage, Appl. Phys. Letters 32 (1978) 41.
[14] J.P. Heritage, J.G. Bergman, A. Pinczuk and J.M. Worlock, preprint.

[15] R.E. Benner, R. Dornhaus, R.K. Chang and B.L. Laube, Surface. Sci. 101 (1980) 341.
[16] A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 145.
[17] J. Bodesheim and A. Otto, Surface Sci. 45 (1974) 441.
[18] T.E. Furtak, Solid State Commun. 28 (1979) 903.
[19] A. Otto, Surface Sci. 101 (1980) 99.
[20] E. Burstein, Y.J. Chen, C.Y. Chen, S. Lundquist and E. Tossatti, Solid State Commun. 29 (1979) 567.

Anhang 3

Applications of Surface Science 6 (1980) 356–361
© North-Holland Publishing Company

# EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR A LOCAL MECHANISM OF SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

J. BILLMANN and A. OTTO
*Physikalisches Institut III, Universität Dusseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Federal Republic of Germany*

Received 17 July 1980
Revised manuscript received 19 September 1980

The surface enhanced Raman scattering (SERS) from adsorbates was investigated on silver electrodes in aqueous electrolytes. We observed a potential dependent adsorption–desorption process for cyanide and pyridine. Under our experimental condition there is no SERS from water OHO bending and OH stretching vibrations. Comparing local and nonlocal enhancement models the nonlocal models are unable to explain our results without unreasonable additional assumptions.

## 1. Introduction

As reviewed in ref. [1] there is no agreement on the explanation of the phenomenon of surface enhanced Raman scattering (SERS). It is argued whether the enhancement mechanism is a local one, effective only for chemisorbed or physisorbed molecules, or a nonlocal one. The latter case implies that the Raman scattering is also enhanced when the molecules are some ten Ångströms away from the surface [2].

Here we describe two SERS experiments on silver electrodes pointing to a local enhancement mechanism. The experiments were carried out on a polycrystalline silver slug in aqueous electrolyte. The experimental setup is described in [3].

The first experiment is concerned with the interdependence of the pyridine and cyanide SERS signal, when both species are present in the electrolyte. From this experiment one has to conclude that the observed SERS signal originates from molecules in contact with the silver electrode. The second experiment demonstrates that in an aqueous cyanide electrolyte there is SERS from cyanide but no SERS from the water molecules of the electrolyte, though they cannot be separated from the surface by more than one monolayer of cyanide.

Both experiments together rule out that the observed SERS signal is caused by a nonlocal enhancement mechanism over distance larger than about 3 Å.

## 2. Experiment

### 2.1. Potential dependence of pyridine and cyanide signals

We investigated the interdependence of SERS signals in a three step experiment (fig. 1).

(1) The electrode was activated in a pure $Na_2SO_4$ electrolyte by stepping for five seconds to +0.5 V and then back to −0.8 V versus SCE. In this way the silver was first oxidized and then reduced forming a new surface. This procedure creates the special surface structure needed for SERS [3].

Before activation (fig. 1a), one observes the breathing mode of the $SO_4^{=}$ ion, the OHO bending mode of the water molecule and low lying features also due to water [4].

Comparison of the spectra before (a) and after (b) this anodization shows a structure at 910 $cm^{-1}$ after activation which is tentatively assigned to SERS from specifically adsorbed sulfate ions. Similar structures have been observed for $MoO_4^{=}$, $CrO_4^{=}$, $SnO_3^{-}$ and $ClO_3^{-}$ [5].

(2) In a second step pyridine was added to the electrolyte. Even without further activation an enhanced pyridine spectrum is found. The 910 $cm^{-1}$ peak remains present. In the case of spectrum (c) another activation had been performed to further increase the intensity.

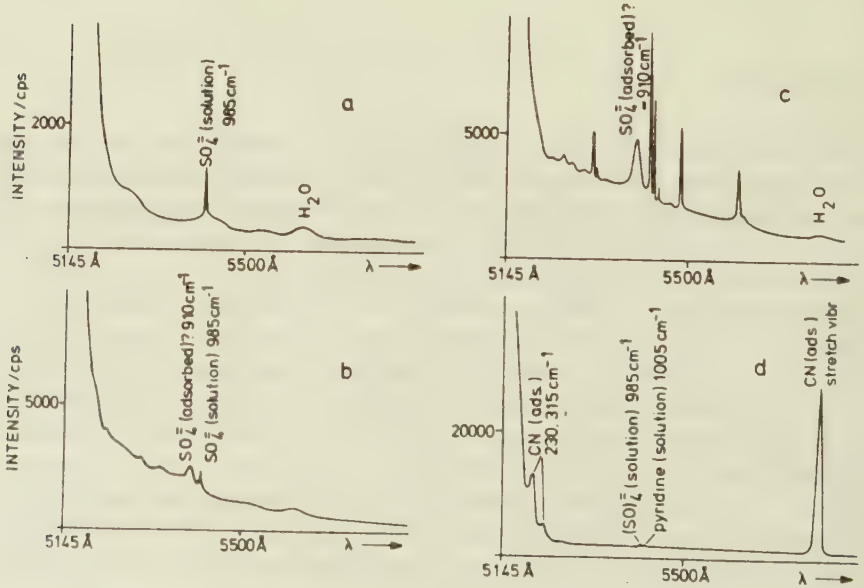



Fig. 1. Spectra of a polycrystalline Ag-electrode in an electrolyte of about 0.1 M $Na_2SO_4$ at $U$ = −0.8 V (SCE); (a) before activation, (b) after stepping to +0.5 V for 5 s, (c) after adding pyridine to a concentration of about 0.05 M and another activation, (d) after adding KCN to a concentration of about 0.01 M.

(3) Adding cyanide also to the solution (which now consists of about 0.1 M $Na_2SO_4$, 0.01 M KCN, 0.05 M Py) results in a drastical change of the spectrum: there are not only new structures due to cyanide but the sulfate and the pyridine peaks have disappeared (fig. 1d).

This suppression of the pyridine signal, however, does not occur if the experiment was carried out at −1.0 V instead of −0.8 V. In fig. 2 the changes in peak intensity of the 1006 $cm^{-1}$ pyridine line (the strongest line in fig. 1c) and of the 2113 $cm^{-1}$ cyanide line (d) are depicted when the potential is swept with 10 mV/s from −1.0 V to −0.8 V and back. The cyanide line has a higher intensity at −0.8 V, whereas the pyridine line drops considerably when the potential is changed to −0.8 V (remark: the background has not been substracted). For comparison the other curves show that the signals of both components behave differently when the other component is not present. From this experiment one has to conclude that the observed SERS signals are from molecules in contact with the surface for the following reasons: The potential step between electrode and electrolyte in the case of the concentrated electrolyte, which was used here is confined to the thin layer consisting of the Thomas Fermi screening depth on the metal side and the Helmholtz layer on the electrolyte side (see the discussion in ref. [1]). Therefore a change of the concentration of pyridine and cyanide beyond this layer by an electric field gradient is not possible.

Of course the strength of the nonlocal enhancement mechanism could depend on the properties of the metal surface, which is modulated by varying the potential. In this case, however, one cannot understand why the SERS signals of $CN^-$ and pyridine do not vary in the same way.

Also a depletion or enrichment of one species with respect to the bulk electrolyte concentrations by potential dependent adsorption on the electrode surface can be ruled out. Diffusion processes completed within 1 s will reestablish the uniform concentration (as follows for instance from the dependence of the voltammograms on

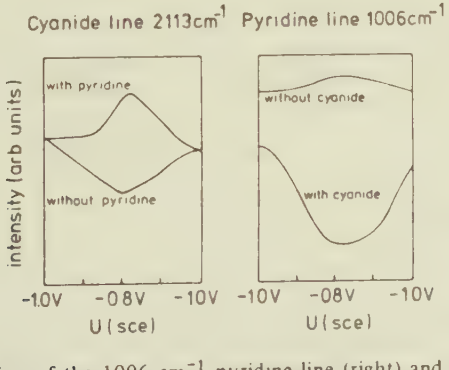



Fig. 2. Intensity variation of the 1006 $cm^{-1}$ pyridine line (right) and the 2113 $cm^{-1}$ cyanide line (left) at a sweep from −1.0 V to +0.8 V (SCE) and back with 10 mV/s. Several sweeps are added up. Background was not substracted.

voltage sweep velocity for the cyanide sulphate electrolyte, reported in [3]). Note, that the spectra in fig. 1 have been performed at constant potential within 1000 s, in this time all concentration gradients have disappeared.

Also the unlikely case of a reversible electrochemical reaction between pyridine and cyanide perhaps leading to some cyanopyridines (no Raman signal from this is observed, CN stretch modes should shift by bonding to pyridine) cannot explain the experiment, as the formation of such a complex would lead to a depletion of both pyridine and cyanide. However, we see one signal growing "at the expense" of the other. Additionally one had to explain which chemical or electrochemical reaction brings about the disappearance of the SERS signal of sulphate in the presence of cyanide. Therefore the only remaining explanation is that the SERS signal originates from molecules adsorbed at the surface.

A rough estimate proves that a change of only 0.2 V can have the effects, depicted in fig. 2.

Consider the two adsorption processes:

pyridine + adsorption site $\rightleftharpoons$ adsorbed pyridine,

cyanide + adsorption site $\rightleftharpoons$ adsorbed cyanide. (1)

Using the definition for the electrochemical potential

$$\epsilon_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi \,, \tag{2}$$

(with $\mu_i^0$ = chemical potential for standard condition, $a_i$ = activity, about equal to the concentration, $z_i$ = charge, $\phi_i$ = potential). The equilibrium condition

$$0 = \Sigma \epsilon_i \tag{3}$$

can be written, assuming that pyridine is neutral, and cyanide has a charge $-1$:

$$0 = \mu^0_{(\mathrm{py})} - \mu^0_{(\mathrm{py\ ads})} + \mu^0_{(\mathrm{site})} + RT \ln \left(a_{\mathrm{py}} a_{\mathrm{site}} / a_{\mathrm{py\ ads}}\right), \tag{4}$$

$$0 = \mu^0_{\mathrm{CN}} - \mu^0_{\mathrm{CN\ ads}} + \mu^0_{\mathrm{site}} + RT \left(\ln a_{\mathrm{CN}} a_{\mathrm{site}} / a_{\mathrm{CN\ ads}}\right) - F(\phi_{\mathrm{ads}} - \phi_{\mathrm{solution}}). \tag{4'}$$

With

$$\Delta\mu_i^0 := \mu_i^0 - \mu^0_{i\,\mathrm{ads}}, \qquad i = \mathrm{py}, \mathrm{CN},$$

and

$$\Delta\phi := \phi_{\mathrm{ads}} - \phi_{\mathrm{solution}},$$

one obtains

$$\frac{a_{\mathrm{py\ ads}}}{a_{\mathrm{CN\ ads}}} = \frac{a_{\mathrm{py}}}{a_{\mathrm{CN}}} \exp \frac{\Delta\mu^0_{\mathrm{py}} - \Delta\mu^0_{\mathrm{CN}}}{RT} \exp \frac{-F\Delta\phi}{RT}. \tag{5}$$

The second exponential function in (5) gives a factor of 3000 for a shift of the electrode potential of $-0.2$ V, if $\phi_{\mathrm{ads}} = \phi_{\mathrm{metal}}$ or a factor of 55, if $\phi_{\mathrm{ads}} = \frac{1}{2}(\phi_{\mathrm{metal}} +$

$\phi_{solution}$). The latter choice is more realistic when one accepts the conclusion of ref. [3] that the SERS signal from cyanide is due to an $Ag(CN)_3$ surface complex.

### 2.2. Intensity of the OH stretch vibration of water

A second experiment is depicted in fig. 3, where the spectra of an Ag-electrode in an electrolyte of 0.1 M $Na_2SO_4$ and 0.01 M KCN at −1.0 V are compared before and after an activation. The features in fig. 3a are the same as in fig. 1a with an additional structure from the OH-stretch vibration of water at ca. 3300 $cm^{-1}$.

After the pretreatment comparable to fig. 1d) the SERS signal of adsorbed cyanide is seen. The OH-vibration of water has not become stronger but has slightly decreased if one substracts the background. This decrease is much more pronounced if the experiment is carried out in a solution of $KClO_4$. (We explain this by a decrease in macroscopic roughness and hence a decrease of the laser field strength at the activated surface, see the discussion in ref. [6]).

Because we know from measurements with radioactive marked cyanide that there is no more than one monolayer adsorbed to the surface [3] at least the second monolayer consist essentially of water. Therefore we can conclude that in this experiment there is no SERS from the OH-stretch mode despite a distance between water and the surface of at most 3 Å.

## 3. Discussion

Can the results from the section 2 be understood with a nonlocal SERS mechanism?

In section 2.1 it was concluded that the main contribution comes from adsorbed molecules. This result can easily be explained if the range $d$ of the interaction be-

Fig. 3. Spectrum of polycrystalline Ag-electrode at −1.0 V in a 0.1 M $Na_2SO_4$ 0.01 M KCN electrolyte before top and after botton a step for 5 s to +0.5 V (SCE).

tween molecule and surface leading to SERS is so small that an adsorbed monolayer contains much more scatterers than an electrolyte layer of the thickness $d$ in front of the electrode. For a small ion like cyanide in a concentration of 0.01 M this condition is already fulfilled for $d < 1\mu$.

Section 2.1 demonstrated, that a nonlocal SERS mechanism for water is either restricted to $d < 3$ Å or the nonlocal SERS mechanism does not work for water. But there is no reason, why (according to all existing nonlocal models) a nonlocal SERS model should not work for any Raman active mode of any molecule.

Therefore one has to conclude that the range of the interaction responsible for SERS is smaller than 3 Å. That result makes it very likely that SERS is caused by a local interaction between an adsorbate and a metal surface.

Even so it remains an open question, why no SERS of the water OH-stretch and OHO bending vibration is observed, as it will have very often direct contact with the metal surface. In the framework of ideas involving "active sites, e.g. adatoms" and "discrete electronic excitations at the surface" (see the discussion in ref. [1]) one could attribute this to negligible chemisorption at active sites or to nonexisting electron excitations at the laser wavelength. So the result is not inconsistent with local enhancement models, but nevertheless it remains an open question.

## Note added in proof

Meanwhile, enhanced Raman scattering from water in highly concentrated $Cl^-$ electrolytes has been observed (B. Pettinger, M.R. Philpott, to appear in Surface Sci., and references therein) at about 3500 $cm^{-1}$. As no enhancement for water is seen in less concentrated electrolytes, the observation must be interpreted with a special as yet unknown adsorption of water to the electrode surface in the presence of chloride. Therefore, the conclusions of this paper remain valid. We should mention in this context, that an enhanced signal in the OH-vibration region at 3500 $cm^{-1}$ was already reported by A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 145.

## References

[1] A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 309.
[2] S.L. McCall, P.M. Platzman and P.A. Wolff, Phys. Letters 77A (1980) 381;
J.E. Rowe, C.V. Shank, D.A. Zwemer and C.A. Murray, Phys. Rev. Letters 44 (1980) 1770.
[3] J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 153.
[4] M. Moskovits and K.H. Michaelian, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2306.
[5] C. Allen and R.P. Van Duyne, private communication.
[6] A. Otto, J. Timper, J. Billmann and I. Pockrand, Phys. Rev. Letters 45 (1980) 46.

## Lebenslauf

| | | |
|---|---|---|
| Geboren am 16.12.1953 in Solingen | | |
| Schule: | 196o - 1969 | Volks- und Realschule in Solingen |
| | 1969 - 1972 | Aufbaugymnasium in Mettmann |
| | | Abitur 1972 |
| Bundeswehr: | 1972 - 1973 | in Immendingen |
| Hochschule: | 1973 - 1979 | Studium der Physik an der Universität Düsseldorf |
| | 1979 | Diplom in Physik |
| | 1979 - 1983 | Arbeit am Physikalischen Institut (Lehrstuhl III) |
| | Seit November 1983 | angestellt bei Brandt & Partner GmbH, Aschaffenburg |

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Otto für die Überlassung des Themas und für die Schaffung der Arbeitsmöglichkeiten. Durch seine Anregungen und seine Offenheit für Diskussionen und Fragen wurde die Arbeit wesentlich gefördert; auch die von ihm ermöglichten vielfältigen Kontakte zu anderen Instituten brachten viele Anregungen.

Herrn Dr. I. Pockrand danke ich für viele wertvolle Anregungen und die gute Zusammenarbeit.

Wertvolle Hilfe bei der Lösung technischer Probleme habe ich von Herrn J. Liebetrau und Herrn P. Berger erhalten.

Für die Anfertigung der Zeichnungen in dieser Arbeit (und vieler weiterer) danke ich Frau B. Derks.

Schließlich danke ich Frau C. Lütjens für die Arbeit, die sie mit der Erstellung der Druckvorlage übernommen hat.